

Eine Zustandsgleichung für die gasförmige, flüssige und feste Phase

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg

als

Habilitationsschrift

vorgelegt von
Herbert Wenzel

Erlangen, Januar 1978

1980

1980 #364

Eine Zustandsgleichung für die gasförmige, flüssige und feste Phase

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg
als
Habilitationsschrift

vorgelegt von
Herbert Wenzel

Erlangen, Januar 1978



Zusammenfassung

Es werden zwei prinzipiell verschiedene Verfahren zur Berechnung von Siedegleichgewichten besprochen, nämlich das auf dem Raoult'schen Gesetz und das auf der Verwendung einer Zustandsgleichung beruhende. Neuere Entwicklungen dazu werden beschrieben und die Grenzen beider Verfahren sowie die Vorteile insbesondere der Zustandsgleichungsmethode genannt.

Es wird festgestellt, daß ein Zustandsgleichungsverfahren für die Schmelzgleichgewichte nicht zur Verfügung steht, weil eine entsprechende Zustandsgleichung fehlt.

Zur Vollständigkeit werden Methoden zur Beschreibung des Schmelzgleichgewichts aus molekularer Betrachtungsweise angegeben.

Diese Methoden erweisen sich für die Praxis als noch ungeeignet.

Als Ziel der Arbeit wird formuliert, auf Grund von plausiblen physikalischen Vorstellungen eine Zustandsgleichung zu entwickeln, die den festen Zustand mit einbezieht und dabei für die praktische Handhabung und die Ausdehnung auf Gemische hinreichend einfach ist.

Zunächst wird eine Zustandsgleichung mit sieben anzupassenden Parametern vorgeschlagen, die jeweils bei einer gegebenen Temperatur die Gleichgewichtsdrucke, die beiden Schmelzvolumina, das Volumen der siedenden Flüssigkeit und den 2. Virialkoeffizienten richtig wiedergibt. Die Gleichung wird an den Edelgasen sowie an Methan, Kohlendioxid und Stickstoff geprüft. Es zeigt sich, daß mit konstanten Parametern in einem begrenzten Temperaturbereich das Zustandsdiagramm richtig beschrieben wird. Daraus kann geschlossen werden, daß die verwendete physikalische Annahme als Grundlage für das Rechenmodell geeignet ist. Es stellt sich jedoch heraus, daß die Kompressibilität der festen Phase nicht richtig beschrieben wird und daß eine Erweiterung der Zustandsgleichung auf einen größeren Temperaturbereich an der zu großen Zahl der Parameter scheitert. Der Versuch, die Kompressibilität der festen Phase durch einen druckabhängigen Parameter in der Zustandsgleichung zu berücksichtigen, führt dazu, daß die Zustandsgleichung mathematisch noch schwieriger zu handhaben ist.

Es wird daher eine vereinfachte Zustandsgleichung mit drei

Parametern eingeführt, die bei gegebener Temperatur an das Volumen der festen Phase sowie an den Schmelz- und Siededruck angepaßt werden. Für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit dieser Parameter werden zwei weitere Koeffizienten benötigt. Mit dieser Gleichung werden die Zustandsdiagramme der Edelgase und der Stoffe Methan, Kohlendioxid und Benzol in einem großen Druck- und Temperaturbereich befriedigend beschrieben. Dabei zeigen die Schmelzvolumina teilweise größere Abweichungen vom Experiment.

Ferner werden Berechnungen am Tripelpunkt für sechzehn weitere aromatische Verbindungen durchgeführt. Die Genauigkeit, mit der der Volumensprung ΔV am Schmelzpunkt dargestellt wird, ist in mehreren Fällen gut, schwankt aber bei den einzelnen Substanzen. In sechs Fällen, bei denen der Tripelpunktswert kleiner als 10^{-4} bar ist, scheitert die Rechnung. Es bleibt zu untersuchen, ob die Ursachen in Meßfehlern der Daten, an die angepaßt wurde, oder in noch bestehenden Mängeln der vorgeschlagenen Zustandsgleichung zu suchen sind.

Die Zustandsgleichung wird auf Gemische ausgedehnt und zur Berechnung der Schmelzgleichgewichte Benzol - Cyclohexan und o + p - Xylol verwendet. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Rechenverfahren verglichen, und die Vorteile der Zustandsgleichungsmethode sowie deren Anwendungsgebiete werden diskutiert.

Schließlich werden Wege zur Verbesserung der Zustandsgleichung aufgezeigt.

I	Einleitung - - - - -	1
II,1	Aufstellung der Zustandsgleichung - - - - -	18
2	Verfahren zur Bestimmung der Parameter der Zustandsgleichung - - - - -	23
3	Ergebnisse der Parameterbestimmung und Prüfung der Zustandsgleichung - - - - -	25
4	Einführung eines druckabhängigen Para- meters b. - - - - -	34
5	Korrelation der Temperaturabhängigkeit der Parameter für Argon - - - - -	36
6	Berechnung des Zustandsdiagramms für Ar - - - - -	38
III,1	Aufstellung einer vereinfachten Zustandsgleichung - - - - -	42
2	Berechnung der Zustandsdiagramme für $\text{CO}_2, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{CH}_4$ und C_6H_6 . - - - - -	43
3	Untersuchung des relativen Beitrags vom Schmelzterm - - - - -	63
4	Anwendungsgrenzen der vereinfachten Zustandsgleichung - - - - -	64
IV	Berechnung von binären Schmelzgleich- gewichten. - - - - -	66
V	Diskussion - - - - -	73
	Symbole - - - - -	78
	Literatur - - - - -	81



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546212_0067

Eine Zustandsgleichung für die gasförmige, flüssige und
feste Phase.

Einleitung

Die Trennprozesse der chemischen Industrie machen überwiegend vom Verhalten des Phasengleichgewichts in Mischphasen Gebrauch; durch das Phasengleichgewicht wird der Trennfaktor bestimmt. Bei der Destillation spricht man von der relativen Flüchtigkeit, bei der Extraktion vom Verteilungskoeffizienten, bei der Absorption vom Absorptions- oder Henrykoeffizienten. Die unterschiedlichen Bezeichnungsweisen bringen zum Ausdruck, daß zu der Zeit, als sie eingeführt wurden, noch keine einheitliche Theorie der betreffenden Phasengleichgewichte vorlag: Die Destillation war im wesentlichen auf das Raoultsche Gesetz, die Absorption auf das Henrysche Gesetz und die Extraktion auf den Nernstschen Verteilungssatz angewiesen. Aktivitätskoeffizienten wurden nach van Laar oder nach Margules berechnet.

Das Raoultsche Gesetz lautet in erweiterter Form

$$p_i = p_{oi} x_i \gamma_i \quad (1)$$

wo p_i den Partialdruck, p_{oi} den Dampfdruck, x_i den Molenbruch in der Flüssigkeit und γ_i den Aktivitätskoeffizienten einer Komponente i bedeuten. Neben der Berücksichtigung des nicht-idealen Verhaltens in der Gasphase sind in den letzten Jahren vor allem Fortschritte zu dieser Gleichung bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gemacht worden. Zu nennen ist die Gleichung von Wilson¹, die den Anwendungsbereich der Gleichung (1) wesentlich erweitert hat. Die NRTL- und die Uniquac-Gleichung^{2,3} gestatten darüber hinaus die Beschreibung von Gleichgewichten zwischen flüssigen Phasen. Das UNIFAC-Verfahren⁴ erlaubt es, mit begrenzter Genauigkeit Phasengleichgewichte aus den funktionellen Gruppen der beteiligten Substanzen vorherzusagen.

Als Nachteil bei der Anwendung von Gl. (1) ist zu nennen, daß neben den drei Antoine-Parametern zur Darstellung der Dampfdrucke der reinen Substanzen wenigstens zwei anzupassende Parameter für die Wechselwirkung zwischen zwei Komponenten eingeführt werden müssen, wenn die Aktivitätskoeffizienten nach den oben genannten Verfahren berechnet werden. Diese Parameter haben keine physikali-

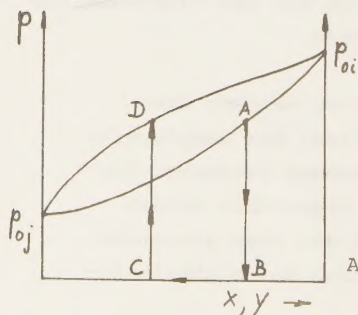
sche Bedeutung und sind nicht eindeutig bestimmt, weil ein gegebenes Phasengleichgewicht sich innerhalb der Meßgenauigkeit mit mehreren Parameterpaaren beschreiben läßt; zudem stößt die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Parameter auf Schwierigkeiten. Aus diesen Eigenschaften folgt, daß die Parameter, die für Gl.(1) benötigt werden, schwer vorherzusagen sind.

Ein weiterer Nachteil bei der Anwendung von Gl.(1) ist darin zu sehen, daß weder in der flüssigen noch in der gasförmigen Phase Aussagen über das Volumen des Gemisches gemacht werden.

Ferner läßt sich das Raoult'sche Gesetz nur schwer auf Phasengleichgewichte bei höheren Drucken anwenden. In diesem Fall muß das nicht-ideale Verhalten der Dampfphase berücksichtigt werden. Dazu wird häufig eine Zustandsgleichung herangezogen mit dem Ergebnis, daß die Dampf- und Flüssigkeitsphase mit zwei unterschiedlichen Ansätzen behandelt werden.

Eine Monographie zu diesem Thema von Chueh und Prausnitz⁵ zeigt, daß der Aufwand für solche Rechnungen erheblich ist und brauchbare Ergebnisse nur in relativ großer Entfernung vom kritischen Gebiet erhalten werden. Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß Hilfsbegriffe wie Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten sowie gelegentlich auftretende hypothetische Stoffzustände den Umgang mit dem Raoult'schen Gesetz und seinen Abwandlungen erschweren.

Diese letztgenannten Nachteile werden von einem Rechenverfahren vermieden, das beide Phasen mit derselben Zustandsgleichung beschreibt. Nebenstehende Abbildung zeigt die Vorgehensweise an einer schematischen Darstellung eines Siedegleichgewichts bei konstanter Temperatur. Es folgt aus den Gleichgewichtsbedingungen, daß das chemische Potential μ_i in den Punkten A und D gleich ist, also die Änderung auf dem Weg $\overline{ABCD}$ Null beträgt. Wegen $\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = V_i$ und $\mu_i = \mu_{oi} + RT \ln y_i$ beim Druck $p^+ \approx 0$ folgt:



$$RT \ln \frac{y_i}{x_i} = \int_{p^+}^p [V_i(x_i) - V_i(y_i)] dp \quad (2)$$

Abb.1: Schematisches Phasengleichgewicht.

Die partiellen Molvolumina V_i bei der Dampf- bzw. Flüssigkeitskonzentration y_i und x_i können mit Hilfe einer auf Mischphasen anwendbaren Zustandsgleichung ermittelt werden. Es ist charakteristisch für diese Methode, daß das Integral auf dem Weg von C nach D durch das Zweiphasengebiet geführt wird.

In Arbeiten von Wilson ⁶, Joffe und Zudkevitch ⁷ sowie Wenzel und Peter ⁸ wurde gezeigt, daß sich Hochdruckphasengleichgewichte mit diesem Verfahren gut darstellen lassen, wenn mit der Redlich-Kwong Gleichung als Zustandsgleichung gearbeitet wird. Die RK-Gleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV(V+b)} \quad (3)$$

mit p =Druck, T = Temperatur, V = Volumen und a und b Parameter, die sich ursprünglich aus dem kritischen Druck und der kritischen Temperatur ergeben.

Ähnlich gute Ergebnisse lassen sich auch mit der Zustandsgleichung nach Benedict-Webb-Rubin ⁹ erzielen, wobei sich aber herausgestellt hat, daß die höhere Anzahl an Parametern dieser Gleichung (acht in der ursprünglichen Form) nicht durch entsprechend bessere Rechenergebnisse gerechtfertigt wird.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung einer Zustandsgleichung vom Typ der Gl. (3) liegt darin, daß im allgemeinen nur ein Wechselwirkungsparameter in binären Gemischen benötigt wird, der zudem im niederen Druckbereich als unabhängig von Druck und Temperatur angesehen werden kann. Im Fall einer Zustandsgleichung vom van der Waals-Typ, wozu die RK-Gleichung gehört, steht der Wechselwirkungsparameter in Beziehung zu den Kräften zwischen verschiedenartigen Molekülen, so daß die Abschätzung dieses Parameters in gewissem Umfang möglich ist. Die Parameter a und b der reinen Komponenten haben insofern eine, wenn auch nicht streng definierte physikalische Bedeutung, als b das Eigenvolumen der Moleküle und a die Wechselwirkungskräfte zwischen gleichartigen Molekülen repräsentieren. Deshalb war es möglich, allgemeine Korrelationen für die RK-Parameter aufzustellen. So konnten in einer Arbeit von Hederer-Peter -Wenzel ¹⁰ allein aus dem normalen Siedepunkt Abschätzungsgleichungen für die Parameter abgeleitet werden. Ähnliche Beziehungen wurden von Hederer-Brunner ¹¹ unter Verwendung des Flüssigkeitsvolumens und dem Molekulargewicht angegeben.

Als besonderer Vorteil der Zustandsgleichungsmethode ist hervorzuheben, daß aus den wenigen benötigten Parametern neben den Phasengleichgewichten konsistente Werte für Volumina, Enthalpien und Entropien (letztere nach Vorgabe der spezifischen Wärmen in der idealen Gasphase) folgen.

Neben diesen Vorteilen hat das Zustandsgleichungsverfahren einen Nachteil, der seine ausschließliche Verwendung auf dem Gebiet der Mischphasenthermodynamik bisher verhindert hat; es ist auf assoziierende Gemische nicht anwendbar, d.h. Systeme, die insbesondere Säuren, niedere Alkohole oder Wasser enthalten, können i.allg. nicht damit behandelt werden. Da solche Gemische in der chemischen Industrie sehr häufig vorkommen, besteht heute bezüglich der rechnerischen Behandlung von Verdampfungs-gleichgewichten die folgende Situation: In Industriezweigen, die überwiegend mit höheren Drucken und nichtassoziierenden Komponenten arbeiten (Erdöl- und Erdgasindustrie, Kältetechnik, Gasverflüssigung) wird mit der Zustandsgleichung gearbeitet, wobei teilweise noch die BWR-Gleichung im Gebrauch ist, zunehmend aber die RK-Gleichung oder Abwandlungen davon Anwendung finden. Im übrigen wird weiterhin noch das nach Lewis korrigierte Raoult-sche Gesetz in seinen verschiedenen Formen verwendet.

An der Verbesserung beider Verfahren wird z.Z. intensiv gearbeitet. Bezüglich der Anwendung des Raoult'schen Gesetzes bemüht man sich, aus möglichst umfangreichem Datenmaterial Methoden zur Vorhersage von Verdampfungs-gleichgewichten zu erarbeiten.

Hier ist das schon oben erwähnte UNIFAC- Verfahren zu nennen. Auf dem Gebiet der extraktiven Destillation ist es mit einer solchen Methode beispielsweise heute möglich, den Computer bei der Suche nach einem geeigneten Schleppmittel einzusetzen.

Weiter Entwicklungen auf diesem Gebiet wurden von Peter¹² aufgezeigt.

Nachdem Erbar und West¹³ gezeigt haben, daß bei der Berechnung von Phasengleichgewichten unter höheren Drucken die RK-Gleichung vergleichbare Ergebnisse liefert wie die aufwendige BWR-Gleichung, richten sich Vorschläge zur Verbesserung der Zustandsgleichungsmethode weitgehend auf die Entwicklung neuer Gleichungen vom van der Waals-Typ.

So konnte in einer Arbeit von Peter und Wenzel¹⁴ gezeigt werden, daß auch Gleichgewichte in unmittelbarer Nähe des kritischen Gebiets sowie auch Gas-Gas-Gleichgewichte darstellbar sind, wenn die Temperaturabhängigkeit des Parameters a einer überkritischen Komponente geeignet gewählt wird. Eine weitere Arbeit von Peter und Wenzel¹⁵ verwendete die RK-Gleichung zur Berechnung des Druckeinflusses auf das chemische Gleichgewicht.

Seit Beginn der 70-er Jahre hat die Anzahl der Publikationen zu diesem Thema stetig zugenommen. Es wurden Abwandlungen der van der Waals-Gleichung vorgeschlagen mit den folgenden Merkmalen: mehr anzupassende Parameter, veränderte Temperaturabhängigkeit von a und b , Einführung einer neuen Mischungsregel für b mit einem weiteren Wechselwirkungsparameter, Verwendung eines substanzabhängigen kritischen Kompressibilitätsfaktors z_c und anderen.

Einer dieser Vorschläge lautet nach Hederer, Peter und Wenzel¹⁰

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{aT^\alpha}{V(V+b)} \quad (4)$$

in dem a , b , und α konstante Größen für eine bestimmte Substanz darstellen. Im Vergleich zur RK-Gleichung erlaubt der Ausdruck eine bessere Beschreibung der Verdampfungswärme und des Flüssigkeitsvolumens reiner Komponenten, hat aber den Nachteil, mit nur einem Parametersatz den Dampfdruck in einem relativ eng begrenzten Temperaturbereich zu beschreiben und den kritischen Punkt nicht richtig zu lokalisieren.

In dieser Hinsicht ist eine Modifikation von Soave¹⁶ günstiger, die aber das Flüssigkeitsvolumen schlecht wiedergibt. Von Bedeutung ist zur Zeit auch eine Gleichung von Peng und Robinson¹⁷, die auf dem Ansatz von Soave aufbaut und in einigen Fällen ein besseres Flüssigkeitsvolumen liefert.

Mit dem Zustandsgleichungsverfahren verwandt ist eine Methode, die von Lee und Kesler vorgeschlagen wurde¹⁸. Diese Autoren beschreiben Methan (bzw. Komponenten von ähnlich geringem Molekulargewicht) einerseits und Oktan andererseits durch eine Zustandsgleichung vom BWR-Typ und verwenden das Prinzip der korrespondierenden Zustände, um über den azentrischen Faktor das p-V-T-Verhalten weiterer Komponenten zu erfassen. Plöcker und Knapp¹⁹ dehnten die Gleichung auf Gemische aus und konnten

dann Phasengleichgewichte bei höheren Drücken mit ähnlicher Genauigkeit wie mit der RK-Gleichung berechnen. Das Verfahren ist ebenfalls auf nicht-assoziiierende Stoffe beschränkt.

Eigene derzeitige Bemühungen zielen darauf ab, die Zustandsgleichungsmethode zu einem allgemeinen Verfahren zu entwickeln, das auch assoziierende Gemische zu behandeln gestattet. Da Entmischung in der flüssigen Phase hauptsächlich in assoziierenden Systemen vorkommt, besteht Aussicht, dann auch Flüssigkeitsgleichgewichte mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnen zu können.

So wurde in einer Arbeit von Wenzel und Rupp²⁰ schon gezeigt, daß mit einem vereinfachten Assoziationsmodell die Berechnung der Löslichkeit von N_2 , CO_2 , H_2S , Methan sowie Butan in Wasser gelingt. Dabei konnte auch die gegenseitige Löslichkeit von flüssigem Wasser und flüssigem Butan richtig beschrieben werden. In weiteren Arbeiten zeigte sich (Wenzel, Baumgärtner, Rupp²¹), daß die strenge Berücksichtigung der Assoziation in den Alkansäuren zu einer guten Darstellung binärer Gleichgewichte mit diesen Säuren führte. Noch unveröffentlichte Arbeiten zeigen, daß die Ausdehnung des Verfahrens auf Wasser und Alkohole ebenfalls möglich ist. Daraus ergibt sich, daß die Anwendung der "Chemischen Theorie" der Phasengleichgewichte (Dolezalek 1923) auf die Zustandsgleichungsmethode erfolgversprechend ist. Die z.Z. anscheinend vorherrschende Meinung (z.B. Prausnitz, Bunsen-tagung 1977), daß die "Chemische Theorie" für die Anwendung zu viele unbestimmbare Parameter mit sich bringt, ist demnach nur bedingt richtig.

Die naheliegende Ausdehnung des Zustandsgleichungsverfahrens auf Schmelzgleichgewichte konnte bisher nicht vollzogen werden, da bisher eine geschlossene Zustandsgleichung, die neben dem dampfförmigen und flüssigen auch den festen Zustand beschreibt, fehlt.

Dabei besteht großes technisches Interesse an Schmelz- bzw. Lösungsgleichgewichten; sie stellen die Grundlage für die Verfahren der Stoffreinigung durch Kristallisation dar und spielen in zahlreichen anderen Gebieten der Technik, z.B. der Metallkunde, eine Rolle. Bisher konnten solche Gleichgewichte durch einen

Ausdruck berechnet werden, der wie das erweiterte Raoult'sche Gesetz Aktivitätskoeffizienten enthält ²² :

$$\ln \frac{x_i y_{if}}{y_i y_{ie}} = \frac{\Delta H_{si}}{R} \frac{T_{si} - T}{T_{si} T} - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \frac{T_{si} - T}{T} + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \ln \frac{T_{si}}{T} \quad (5)$$

wo x_i den Molenbruch der Komponente i in der festen und y_i den in der flüssigen Phase bedeuten.

Wenn sich Mischkristalle bilden, werden Aktivitätskoeffizienten sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase benötigt.

Der zweite und dritte Term der rechten Seite von Gl. (5) berücksichtigen die Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärmen ΔH_{si} ; diese Terme werden meist vernachlässigt, weil der Unterschied in den spezifischen Wärmen ΔC_p nur selten bekannt ist.

Im Gegensatz zu Metallegierungen sind binäre Schmelzgleichgewichte mit Mischkristallbildung bei organischen Systemen die Ausnahme.

Wenn nur die Löslichkeit einer festen reinen Substanz in einer Flüssigkeit betrachtet und die Temperaturabhängigkeit von ΔH_s vernachlässigt wird, reduziert sich Gl. (5) auf

$$\ln \frac{1}{y_i y_{ie}} = \frac{\Delta H_{si}}{R} \frac{T_{si} - T}{T_{si} T} \quad (6)$$

Es müssen also die Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der reinen Komponenten bekannt sein.

Wenn $y_{ie} = 1$ gesetzt wird, erhält man die sog. "ideale Löslichkeit", die nur von wenigen Schmelzsystemen annähernd befolgt wird.

Eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man, wenn die Aktivitätskoeffizienten aus der Theorie der regulären Lösungen nach Hildebrand und Scott ²² bestimmt werden. Danach ist

$$\ln y_i = \frac{V_j}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 y_i^2 \quad (7)$$

mit V_j = Molvolumen, δ_i = Löslichkeitsparameter, bestimmt aus der Verdampfungsenergie und dem Molvolumen, y_i = Volumenbruch.

Nach Hildebrand und Scott ist die Anwendung der Gl. (7) im wesentlichen auf die Aktivitätskoeffizienten der flüssigen Phase und damit auf die Verwendung in Gl. (6) beschränkt. Außerdem hat sich gezeigt, daß Gl. (7) nur auf Systeme mit

schwacher gegenseitiger Wechselwirkung der Moleküle anwendbar ist. Dies ist auch der Grund, weswegen die Theorie der regulären Lösungen auf dem Gebiet der Berechnung von Siedegleichgewichten heute ihre Bedeutung verloren hat.

Der naheliegende Schritt, die Aktivitätskoeffizienten in Gl. (7) durch die Wilson-Gleichung bzw. nach der UNIFAC-Methode zu berechnen, wurde von Morimi²³ bzw. von Gmehling²⁴ durchgeführt. Bei stark nicht-idealen Systemen wurden entsprechend bessere Ergebnisse erhalten.

Die schon oben diskutierten Nachteile der Verfahren, die von Aktivitätskoeffizienten Gebrauch machen, gelten bei Schmelzgleichgewichten in erhöhtem Maße, weil hier nur in besonderen Ausnahmefällen eine der beiden Phasen als ideal angenommen werden kann. Die Möglichkeit, mit einer Zustandsgleichung Phasengleichgewichte zu berechnen, verspricht daher auf dem Gebiet der Schmelzgleichgewichte besondere Vorteile. Gleichzeitig würde man damit eine universell anwendbare Methode zur Darstellung von Phasengleichgewichten in der Hand haben.

Neben der Anwendung der Gl. (6) auf Schmelzgleichgewichte hat man vielfach versucht, den Schmelzvorgang aus der molekularen Struktur der Materie heraus zu verstehen. Solche Überlegungen führten schließlich zu Verfahren, die mit Hilfe der statistischen Thermodynamik Schmelzgleichgewichte berechnen. Allerdings sind diese Verfahren bis heute auf einfache Stoffe wie Edelgase beschränkt und wurden bisher nicht auf Gemische angewendet.

Bevor auf diese Verfahren eingegangen wird, ist noch eine Beziehung von Simon und Glatzel²⁵ zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur zu nennen, die, obwohl von rein empirischen Charakter, bis heute eine gewisse Rolle spielt:

$$p_{ss} = A \cdot T_s^C - B \quad (p)$$

wobei p_{ss} und T_s Schmelzdruck und -temperatur sowie A, B und C anzupassende Parameter bedeuten. Die Gleichung verwendet für die Beschreibung eines relativ einfachen Funktionsverlaufs drei Parameter; trotzdem haben einige Autoren versucht (Salter²⁶, Babb²⁷ und Glass²⁸), die Gleichung physikalisch zu begründen; eine befriedigende Herleitung gelang jedoch nicht. Als empirische Beziehung hat sie aber ihre Bedeutung behalten und wurde von Babb²⁷ dazu verwendet, die experimentellen Schmelzdruckkurven

einer größeren Zahl von Stoffen zu beschreiben.

Eine Beziehung, die aufgrund von theoretischen Vorstellungen Aussagen über die Schmelztemperatur macht, wurde 1910 von Lindemann²⁹ aufgestellt. Sie lautet:

$$\frac{M \theta^2 V_s^{2/3}}{T_s} = C \quad (9)$$

Hier bedeuten M das Molekulargewicht, θ die charakteristische Temperatur nach Debey, V_s das Molvolumen der festen Phase, T_s die Schmelztemperatur und C eine stoffspezifische Konstante. Die Herleitung dieser Gleichung geht von der Annahme aus, daß die thermischen Schwingungen der Kristallbausteine das Gefüge des Festkörpers sprengen, wenn die mittleren Amplituden $\bar{u}$ der Schwingungen einen bestimmten Bruchteil (z.B. bei Argon etwa 11%) des mittleren Abstands R der Teilchen voneinander überschreiten. Neben den Edelgasen ist die Gleichung auch auf organische Substanzen und Metalle angewendet worden. Sie würde eine Vorausberechnung der Schmelztemperatur gestatten, wenn das kritische Verhältnis $\bar{u}/R$, das in die Berechnung von C eingeht, konstant und damit allgemein angebar wäre. Da dies nicht der Fall ist, ist die Gl.(9) nur mehr von theoretischem Interesse. Überdies macht die Gl.(9) keine Aussage über die Volumenänderung beim Schmelzen.

Während der letzten Jahrzehnte kamen Arbeiten zum Thema des Schmelzvorgangs überwiegend aus dem Bereich der statistischen Thermodynamik. Hier wird versucht, allein aus den zwischenmolekularen Kräften bzw. Potentialen die thermodynamischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe herzuleiten. Dabei werden i.allg. zwei vereinfachende Annahmen gemacht: 1) die Wechselwirkungspotentiale sind allein eine Funktion der Molekülabstände (Born-Oppenheimer-Näherung) und 2) die gesamte potentielle Energie eines Systems von N Molekülen kann geschrieben werden als die Summe der Potentiale, die aus Wechselwirkungskräften zwischen jeweils 2,3,4,... usw. Teilchen resultieren. Meist werden nur Wechselwirkungspotentiale zwischen zwei Teilchen berücksichtigt, weil sonst der mathematische Aufwand zu hoch wird. Die übliche Vorgehensweise ist dann, aus den Wechsel-

wirkungspotentialen die Zustandssumme Z eines abgeschlossenen Systems zu bilden und daraus die freie Energie A des Systems nach der Beziehung

$$A = - k T \ln Z \quad (10)$$

herzuleiten. Beziehungen der klassischen Thermodynamik in Verbindung mit Gl. (10) liefern dann Ausdrücke für die innere Energie U und den Druck p :

$$U = \frac{k T^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V}{Z} \quad (11)$$

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (12)$$

Gl. (12) wird in der statistischen Thermodynamik auch als Zustandsgleichung bezeichnet.

Die Schwierigkeit besteht darin, die Zustandssumme aus den Potentialen zu bestimmen. Allgemein ist dies nicht ohne vereinfachende Annahmen möglich. Ein wichtiger Schritt in dieser Richtung wurde von Kirkwood³⁰ im Jahre 1935 getan. Kirkwood verwendete den Begriff der Verteilungsfunktion $g(r)$, die nach den Arbeiten von Bragg und von Laue experimentell zugänglich geworden war, und konnte das Problem vereinfachend auf die Lösung einer Integralgleichung zurückführen. Das Verfahren wurde 1958 von Percus und Yevick³¹ verbessert. Aber auch diese Integralgleichungen können im allgemeinen Fall nur näherungsweise gelöst werden, weswegen man gezwungen ist, sich auf einfache Potentialansätze $\phi(r)$ zu beschränken. Am häufigsten verwendet werden das "Harte Kugeln-Modell" (HK-Modell) mit

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \infty & r < \sigma \\ \phi(r) &= 0 & r \geq \sigma \end{aligned} \quad (13)$$

und das Lennard-Jones-Modell mit

$$\phi(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (14)$$

In beiden Potentialansätzen ist σ ein Maß für den Molekül-

durchmesser und $\mathcal{E}$ gibt die Tiefe des "Potentialtopfes" an.

Das Rechenverfahren mit Hilfe der Integralgleichung enthält grundsätzlich zwei Fehlerquellen:

- 1) Annahme unrealistischer Wechselwirkungspotentiale oder Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen drei und mehr Teilchen.
- 2) Vereinfachende Annahmen, die zur Lösung der Integralgleichung gemacht werden müssen.

Dies führte zu einer in der statistischen Thermodynamik verbreiteten Vorgehensweise, nämlich Rechenergebnisse nicht mit den experimentell gemessenen Eigenschaften, sondern mit Rechenergebnissen aus den anschließend besprochenen Monte-Carlo-Rechnungen zu vergleichen. Monte-Carlo-Rechnungen können den Anspruch erheben, für das jeweils angenommene Wechselwirkungspotential korrekte Lösungen für die Verteilungsfunktion zu liefern und erlauben es daher, ein Lösungsverfahren für die Integralgleichung unabhängig von den Fehlern zu beurteilen, die durch die Wahl eines unrealistischen Wechselwirkungspotentials hervorgerufen werden.

Ergebnisse, die mit der Integralgleichungsmethode erhalten wurden, sind für den vorliegenden Zusammenhang besonders in folgender Hinsicht interessant: Man findet für das HK-Modell als Wechselwirkungspotential, daß die sich ergebende Verteilungsfunktion $g(r)$ für einen bestimmten Dichtewert ihre mathematische Form ändert. Dieser Umstand wurde mit der Verfestigung in Zusammenhang gebracht indem geschlossen wurde, daß allein aus Abstoßungskräften zwischen den Teilchen bei Anwendung hinreichender Drucke ein Übergang des Fluids in den geordneten Zustand eines Kristalls stattfinden kann.

Dieser Schlußfolgerung wurde vielerseits mit Skepsis begegnet, bis es Wood und Parker³² 1957 und ebenso Wainwright und Alder³³ 1958 gelang, mit Hilfe der völlig anders gearteten Monte-Carlo-Methode bzw. mit molekulardynamischen Rechnungen zu zeigen, daß "Harte Kugeln" in einem bestimmten Molvolumenbereich (um $1.5 V_0$, wenn V_0 das Molvolumen der dichtesten Kugelpackung bedeutet) bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur in zwei Zuständen existieren können- in einem Zustand hoher Ordnung und kleinerem Druck und einem Zustand geringerer Ordnung und höherem Druck. In diesem Volumenbereich lieferte also die Rechnung zwei Äste im PVT-Verhalten, einen der als Feststoff-

kurve, und einen anderen, der als Flüssigkeitskurve gedeutet wurde. Der Übergang vom Feststoff konnte zwar nicht genau, aber doch innerhalb eines gewissen pV-Bereiches festgelegt werden. Damit erhielten die diesbezüglichen Ergebnisse der Integralgleichungsmethode eine bedeutsame Bestätigung, zumal beide Computermethoden unabhängig voneinander übereinstimmende Ergebnisse lieferten.

Bei den Monte-Carlo-Rechnungen handelt es sich um die Verwendung des Computers, um das Verhalten von Teilchen in einem abgeschlossenen "Kasten" zu simulieren und auf diese Weise Rückschlüsse auf die makroskopischen Eigenschaften des Systems zu ziehen. Der Kasten wird periodisch angenommen, d.h. ein Teilchen, daß ihn auf der einen Seite verläßt, betritt ihn auf der gegenüberliegenden Seite wieder mit der gleichen Richtung und Geschwindigkeit. Für etwa einhundert Teilchen werden in dem Kasten eine große Anzahl von Konfigurationen generiert, und aus den angenommenen Wechselwirkungspotentialen für jede Konfiguration die potentielle Energie U_i berechnet. Die Wahrscheinlichkeit eines Zustands wird proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(-U_i/kT)$ angesetzt; d.h. Zustände geringerer potentieller Energie sind bevorzugt. Die thermodynamischen Eigenschaften werden dann durch Mittellung der entsprechenden Größen über die einzelnen Konfigurationen erhalten, wobei die Konfigurationen mit ihrer Wahrscheinlichkeit gewichtet werden. Die molekulardynamische Methode geht ähnlich vor, nur mit dem Unterschied, daß die verschiedenen Konfigurationen durch Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung für die einzelnen Teilchen erzeugt und die thermodynamischen Eigenschaften des Systems durch Zeitmittellung erhalten werden. Diese Methode bietet den Vorteil, daß sie nicht nur Gleichgewichtszustände, sondern auch dynamische Phänomene wie die Diffusion zu simulieren vermag. Die Genauigkeit, mit der nach diesen Verfahren thermodynamische Eigenschaften berechnet werden können, ist nur durch die Unsicherheit in der Wahl des Wechselwirkungspotentials und durch den außerordentlichen Aufwand an Rechenzeit begrenzt.

Die Erfolge dieser Computermethoden haben zu weiteren Untersuchungen Anlaß gegeben: Hoover und Ree³⁴ benutzten die aus den Computerrechnungen folgenden pVT-Daten, um die freie Energie A_s und A_f in der festen und flüssigen Phase ausgehend von der Gasphase durch Integration der Gleichung $\frac{\partial A}{\partial V} = -p$ zu

berechnen, ähnlich wie dies oben zur Berechnung des chemischen Potentials in der flüssigen und gasförmigen Phase mit Hilfe einer Zustandsgleichung beschrieben wurde. Dabei liegt ein wesentlicher Unterschied darin, daß die Computerrechnungen für den Fest-Flüssig-Übergang keine durchgehende pV-Isotherme liefern, so daß zusätzliche Annahmen gemacht werden müssen, um durch das Zweiphasengebiet des Schmelzbereichs hindurch integrieren zu können. Doch konnte auf diese Weise für das HK-Modell aus dem Volumen V_0 der dichtesten Kugelpackung der Schmelzdruck und die beiden Schmelzvolumina bestimmt werden. Hoover und Ree³⁴ faßten das Ergebnis in den Gleichungen zusammen

$$\begin{aligned} p_s &= 8,27 \, R \, T/V_0 \\ V_s &= 1.359 \, V_0 \\ V_{ls} &= 1.499 \, V_0 \end{aligned} \quad (15)$$

Nach Temperley³⁵ liefern diese Gleichungen für Argon nur mäßige Übereinstimmung mit dem Experiment. Dagegen konnte von Hansen³⁶ gute Übereinstimmung mit Argon gefunden werden, wenn das Verfahren auf Teilchen mit Lennard-Jones-Wechselwirkungen angewendet wird. Das Ergebnis ist in Abb.2 dargestellt. Abb.2a stellt die Dichte, Abb.2b den Schmelzdruck in reduziertem Maßstab dar. Derselbe Autor³⁷ konnte 1969 nach dem gleichen Verfahren die Verdampfungseigenschaften des Argons erfolgreich berechnen, wie die Abb. 3 zeigt.

Vom Standpunkt der ingenieurmäßigen Verwendung ist jedoch gestzustellen, daß sowohl die Integralgleichungs- als auch die Computermethoden für die Anwendung wenig geeignet sind, weil der Rechenaufwand zu hoch ist und eine Beschränkung auf kugelsymmetrische Potentiale besteht.

Ein diesbezüglich günstigeres Verfahren macht von der Störungsrechnung Gebrauch. Störungsrechnungen stellen ein allgemeines Verfahren dar zur Lösung von Problemen, deren strenge Lösung mathematisch nicht oder nur schwer zugänglich ist. Es wurde erstmals zur Berechnung von Planetenbahnen verwendet, um neben dem Schwerefeld der Sonne die "störenden" Kraftfelder anderer Planeten zu berücksichtigen. Heute ist es ein weit verbreitetes Verfahren und setzt voraus, daß es zu dem gegebenen Problem ein anderes Problem mit bekannter Lösung gibt und daß diese

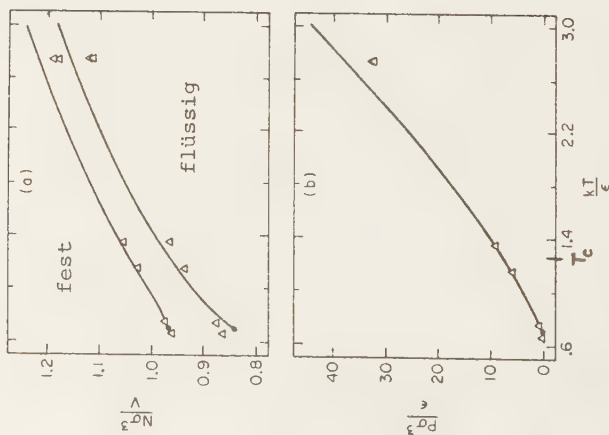


Abb. 2: Berechnung des Schmelzgleichgewichts mit Monte-Carlo-Rechnungen. — berechnet; Δ experimentelle Daten an Argon. σ und ϵ sind Parameter des Lennard-Jones Potentials, k = Boltzmannkonstante.

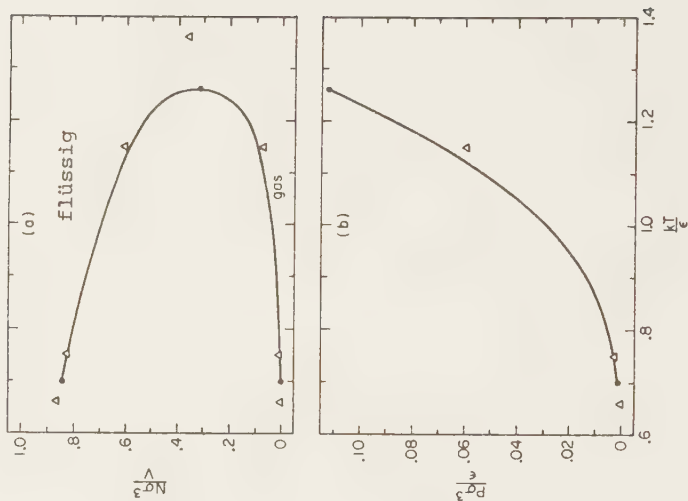


Abb. 3: Berechnung des Verdampfungs-gleichgewichts mit Monte-Carlo-Rechnungen. — berechnet; Δ experimentelle Daten an Argon.

Lösung nur wenig verschieden ist von der des gegebenen Problems. Seitdem die oben geschriebenen Ergebnisse an "Harten Kugeln" vorliegen, glaubt man, in dem HK-Modell (oder in Abwandlungen davon) das geeignete Referenzsystem gefunden zu haben, um durch Störungsrechnungen reale Systeme zu behandeln. Dabei wird angenommen, daß die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen für die Struktur der festen oder flüssigen Phase nur eine untergeordnete Rolle spielen und als "Störung" behandelt werden können.

Dazu wurde von Zwanzig³⁸ ein Ausdruck angegeben, der die Änderung der freien Energie ΔA aufgrund von Störpotentialen zu berechnen gestattet:

$$\Delta A = \frac{N^2}{2V} \int \phi_{att}(r) g_0(r) dr \quad (16)$$

Hier bedeuten ϕ_{att} das Anziehungspotential, N die Avogadro'sche Zahl, V das Volumen und $g_0(r)$ die Verteilungsfunktion des Systems, wenn sie nur mit abstoßenden Kräften berechnet wird. Hansen³⁷ hat 1969 diesen Ausdruck auf das Schmelzgebiet angewendet und gefunden, daß das Ergebnis bei höheren Temperaturen (oberhalb $2 \cdot T_{krit}$) mit den "exakten" Monte-Carlo-Rechnungen gut übereinstimmt. Crawford³⁹ fand mit Störungsrechnungen Ergebnisse, die auch bei tieferen Temperaturen weitgehend mit den Monte-Carlo-Rechnungen übereinstimmen.

Nach Crawford⁴⁰ werden von den Störungsrechnungen in der Zukunft interessante Ergebnisse erwartet.

Die Ergebnisse der molekularen Theorien, soweit sie die Berechnung des Schmelzvorgangs betreffen, lassen sich auf folgende Weise zusammenfassen: Es hat sich die Vorstellung durchgesetzt, daß der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand nicht so sehr durch die Anziehungskräfte, sondern vielmehr durch die Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen bedingt ist. Bei Edelgasen läßt sich mit Monte-Carlo- sowie mit Störungsrechnungen dieser Übergang ebenso wie die Verdampfung quantitativ berechnen. Die Beschränkung auf Edelgase und der notwendige Rechenaufwand lassen diese Verfahren von Standpunkt des Ingenieurs noch uninteressant erscheinen. Daher ist verständlich, daß statistische Methoden auch bei der Berechnung von Verdampfungsgleichgewichten bisher wenig Beachtung gefunden haben.

Jedoch zeichnet sich eine Tendenz in der angewandten Thermodynamik ab, Ergebnisse der statistischen Thermodynamik dazu zu verwenden, empirische Gleichungen durch Ausdrücke zu erweitern, die sich statistisch begründen lassen. Ein Beispiel dafür lieferte 1964 Longuet-Higgins ⁴¹, indem er den Abstoßungsterm in der van der Waals-Gleichung durch die numerischen Resultate statistischer Rechnungen mit dem HK-Modell ersetzte. Auf diese Weise konnte er die unmittelbare Umgebung des Tripelpunktes von Argon beschreiben.

Wenn man auf die Darstellung der festen Phase verzichtet, kann der flüssige Ast durch einen geschlossenen Ausdruck dargestellt werden. Dann lautet die Gleichung nach Longuet-Higgins:

$$\frac{p}{\rho RT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} - \frac{a\rho}{T} \quad (17)$$

mit $\eta = \pi \rho d^3 / 6$, d = Teilchendurchmesser, ρ = Dichte.

Mit a und d als anzupassende Parameter konnte flüssiges Argon durch obige Gleichung gut dargestellt werden.

Mehrere Ausdrücke dieser Art - bekannt wurde der von Carnahan ⁴² sind seitdem vorgeschlagen worden, haben bisher aber nicht zu einer durchgreifenden Verbesserung der Darstellung des Verdampfungsgleichgewichts führen können.

Ein entsprechender Ausdruck zur Beschreibung der Verfestigung ist bisher nicht bekannt geworden. Es wurde zwar eine Gleichung von Seibold ⁴³ vorgeschlagen, die das pVT-Verhalten aller drei Aggregatzustände zu beschreiben beansprucht. Dabei wird der Parameter b in der van der Waals-Gleichung volumenabhängig gemacht. So weit es sich der Arbeit entnehmen läßt, ist die Gleichung jedoch nicht geeignet, die Schmelzdruckkurve und die Volumenänderung beim Schmelzen wiederzugeben. Außerdem werden in der Gleichung für die feste und die flüssige Phase unterschiedliche Parameter verwendet.

Die im folgenden beschriebenen Herleitung einer Zustandsgleichung, die sowohl das Siede- als auch das Schmelzgleichgewicht beschreibt, erfolgte unter einem theoretischen und einem praktischen Aspekt.

Vom theoretischen Standpunkt ist es trotz der Ergebnisse aus

der statistischen Thermodynamik unwahrscheinlich, daß die Abstoßungskräfte überwiegend für die Verfestigung verantwortlich sind. Dagegen spricht unter anderem die Bildung regelmäßiger Kristallstrukturen bei langsamem Kristallwachstum, die sich nur so erklären lassen, daß die Anlagerung neuer Kristallbausteine an den energetisch günstigsten Stellen erfolgt, falls genügend Zeit für die notwendigen Diffusionsvorgänge zur Verfügung steht. Ferner ist es eine naheliegende Annahme, daß die gleichzeitige Wechselwirkung zwischen mehr als nur zwei Teilchen, die in der statistischen Thermodynamik i.allg. aus Gründen des zu hohen Rechenaufwands vernachlässigt wird, bei zunehmender Dichte an Bedeutung gewinnt und beim Verfestigungsprozess eine entscheidende Rolle spielt.

Diese zusätzlichen Wechselwirkungen sollten sich in einem Attraktionsterm äußern, der bei abnehmenden Molekülabständen im Bereich der Flüssigkeitsdichte stärker negativ wird, als es bei der van der Waals- oder der RK-Gleichung der Fall ist. Daher ist es das theoretische Anliegen der vorliegenden Arbeit zu zeigen, daß ein in dieser Weise modifizierter Attraktions-term die Verfestigung beschreiben kann.

Das praktische Anliegen ist es, eine Zustandsgleichung aufzustellen, die sich für die Anwendung auf reine Stoffe eignet und zudem einfach genug ist, um die Ausdehnung des Anwendungsbereichs auf Gemische zu ermöglichen.

Aus beiden Anliegen folgt die Forderung nach wenig anzupassenden Parametern. Denn einerseits kann eine große Anzahl von Parametern mehr Meßdaten zu deren Bestimmung erfordern als vorhanden sind und ferner Probleme beim Aufstellen von Mischungsregeln aufwerfen. Andererseits läßt eine größere Anzahl von Parametern den physikalischen Gehalt einer Gleichung in den Hintergrund treten.

II,1 Aufstellung der Zustandsgleichung

Ausgehend vom idealen Gasgesetz berücksichtigt die von van der Waals eingeführte Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (18)$$

mit den Parametern b und a die Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen und ist damit auf einfache Weise in der Lage, die Verflüssigung eines Gases zu deuten und, bei verfeinerter Bestimmung der Parameter, auch quantitativ zu fassen. Soweit es sich um reine Stoffe handelt, müssen dazu auf der p - V -Isotherme Punkte gleichen Drucks und gleichen chemischen Potentials aufgesucht werden, d.h., es muß die Maxwellsche Flächenbedingung erfüllt werden.

An einigen Substanzen sind Schmelzgleichgewichte bis zu hohen Drucken gemessen worden⁴⁰. In Abb.4 ist die Isotherme des Argons bei 108°K wiedergegeben. Der Tripelpunkt des Argons liegt bei 83.78°K und der kritische Punkt bei 150°K . Bei Betrachtung der Abb. 4 liegt es nahe, das Plateau beim Phasenübergang fest-flüssig ähnlich wie beim Phasenübergang flüssig-gasförmig so zu deuten, daß hier eine theoretische Kurve eine Maximum und Minimum durchläuft, während sich der waagerechte Geradenverlauf aus der Maxwellschen Bedingung der Flächenungleichheit ergibt.

Die Abb. 5, 6 und 7 zeigen schematisch p - V -Isothermen, wie sie sich nach einem solchen Modell für $T > T_{\text{trip}}$, $T = T_{\text{trip}}$ und $T < T_{\text{trip}}$ ergeben.

Isothermen dieser Art machen das Auftreten metastabiler Zustände, insbesondere auch das von unterkühlten Flüssigkeiten, verständlich.

Um derartige Funktionsverläufe durch eine Gleichung zu realisieren, wurde zunächst der Ansatz

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} - \frac{c(T)}{(V-\beta b)^m} \quad (19)$$

versucht, der von der Variante der van der Waals-Gleichung nach Redlich und Kwong⁴⁴ ausgeht. Der dritte Term auf der rechten Seite von Gl.(19) wurde eingeführt, um mit $c > 0$, $m > 2$ und $0 < \beta < 1$ die zusätzlich auftretenden Kräfte zu berücksichtigen.

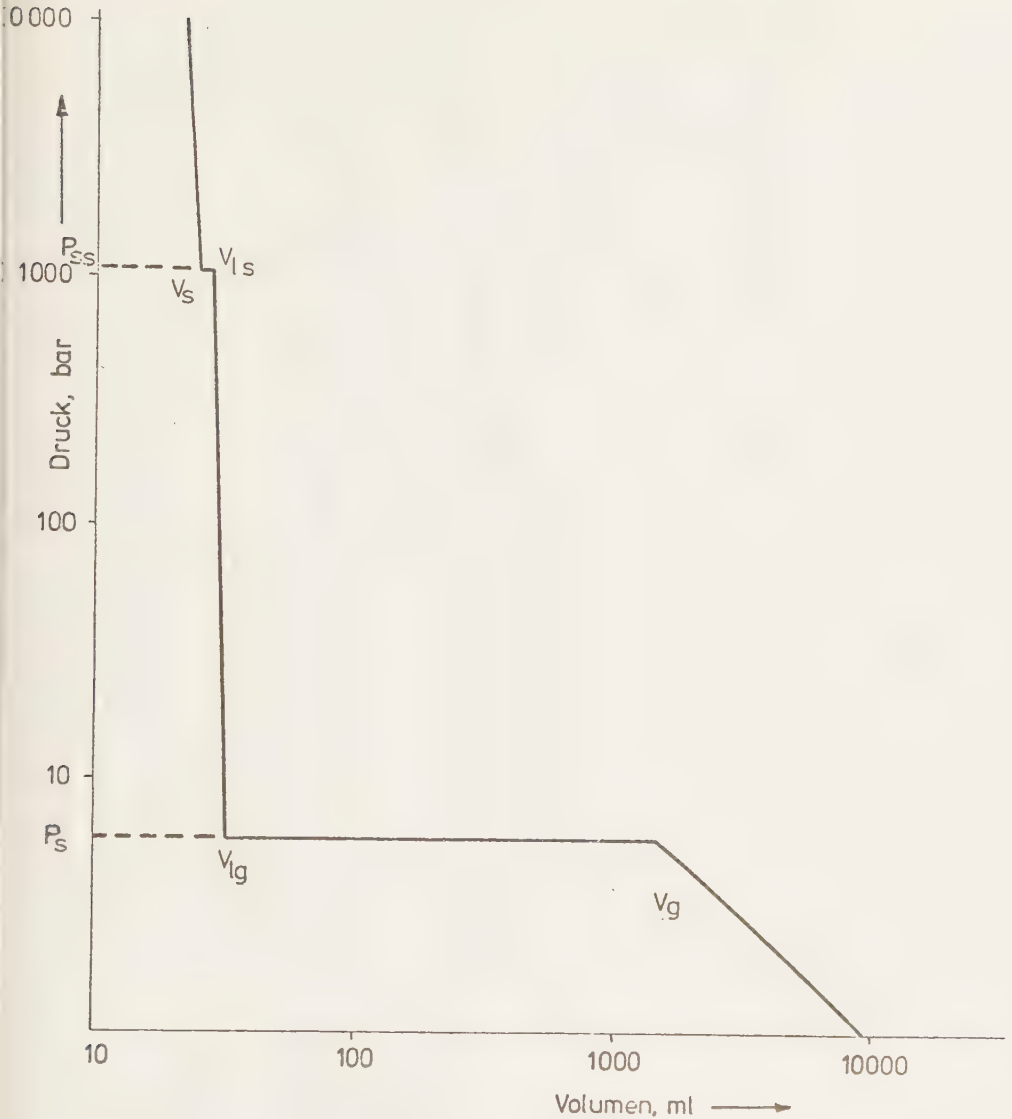


Abb. 4 Isotherme des Argons bei 108°K in doppelt-logarithmischem Maßstab nach Meßdaten von Crawford⁴⁰ und Din⁴⁶. Schmelzdruck $p_{ss} = 1051$ bar, Dampfdruck $p_s = 5.86$ bar, Molvolumen der festen Phase beim Schmelzdruck $V_s = 24.0$ ml, das der flüssigen Phase beim Schmelzdruck $V_{ls} = 26,5$ ml, Volumen der flüssigen Phase beim Dampfdruck $V_{lg} = 31.8$ ml, Volumen des gesättigten Dampfes $V_g = 1.37$ liter.

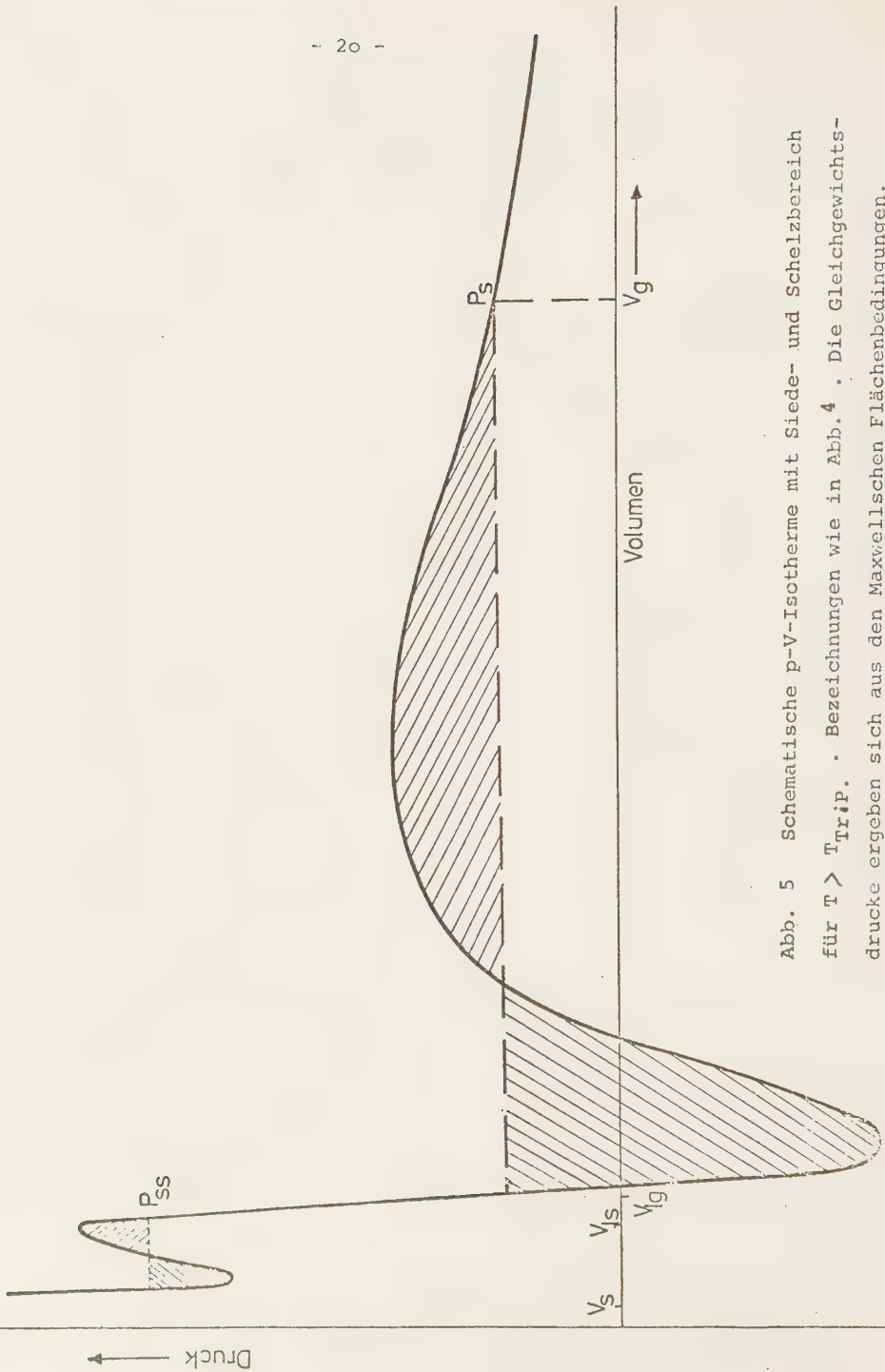


Abb. 5 Schematische p-V-Isotherme mit Siede- und Schmelzbereich für $T > T_{tr.p.}$. • Bezeichnungen wie in Abb. 4. Die Gleichgewichtsdrucke ergeben sich aus den Maxwell'schen Flächenbedingungen.

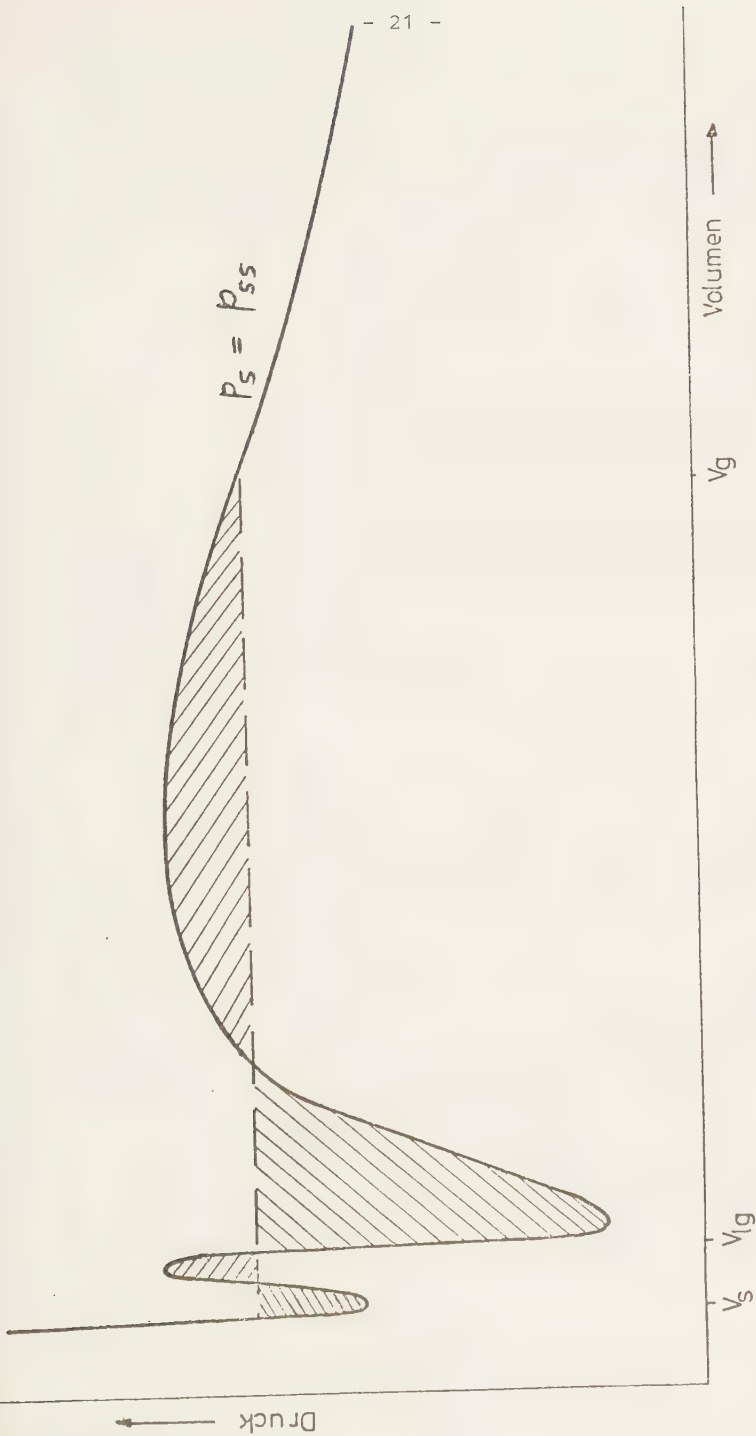


Abb. 6 Schematische p-V-Isotherme am Tripelpunkt. V_s, V_{lg} und V_g sind die Molvolumina der festen, flüssigen und dampfförmigen Phase. Der Koexistenzdruck erfüllt die Maxwell'schen Flächenbedingungen zwischen V_s und V_{lg} einerseits und zwischen V_{lg} und V_g andererseits.

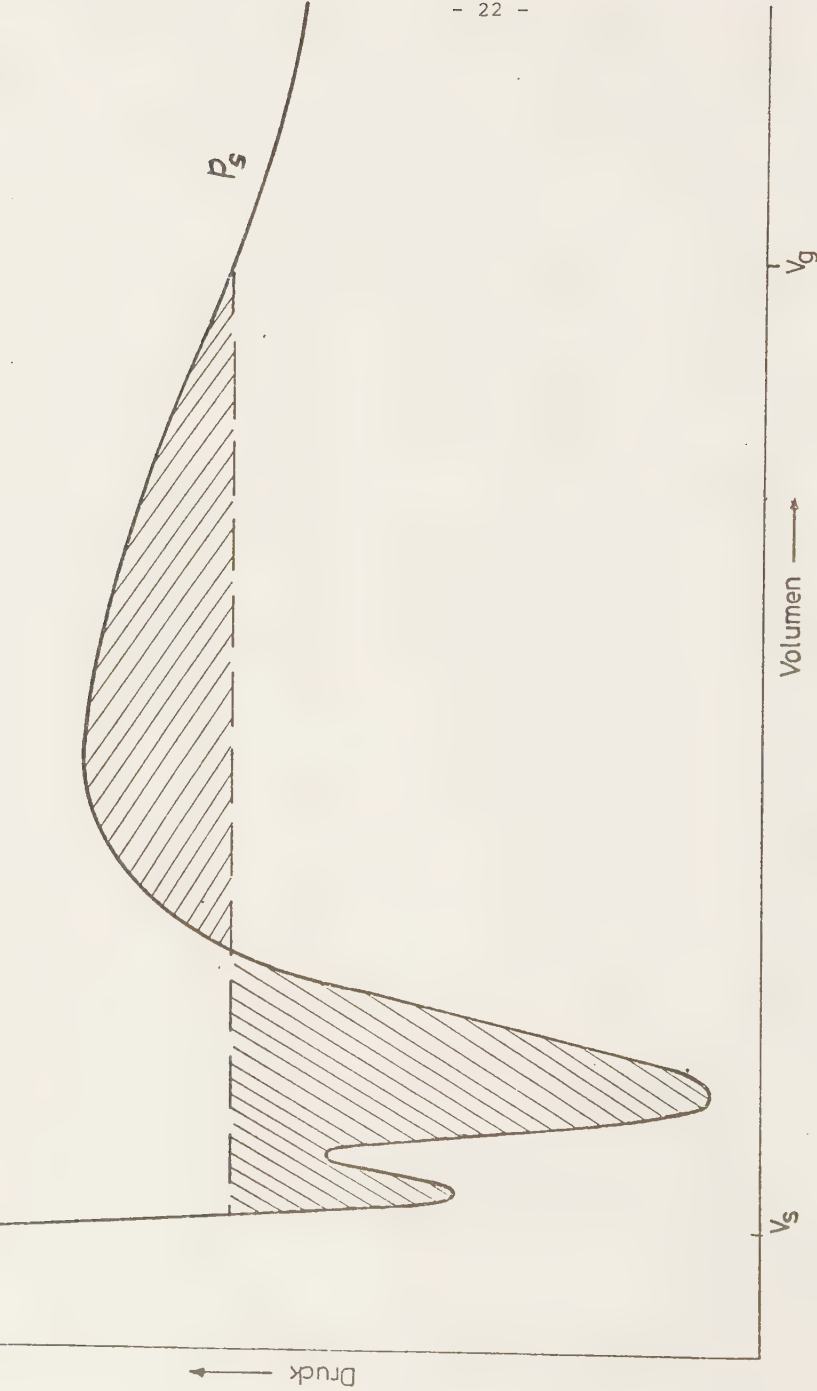


Abb. 7 Schematische p-V-Isotherme für $T < T_{\text{Trip.}}$. Die Flächenbedingung ist zwischen den Volumenwerte V_s der festen und V_g der dampfförmigen Phase erfüllt. Ein Schmelzgleichgewicht mit $p_{ss} < p_s$ ist thermodynamisch nicht stabil.

Es erschien sinnvoll, drei zusätzliche Parameter einzuführen, weil am Tripelpunkt an drei Größen angepaßt werden soll, nämlich an die Volumina V_s und V_{ls} der festen bzw. flüssigen Phase sowie an den Tripelpunktssdruck p_{ss} ; d.h. es müssen die Bedingungen erfüllt sein:

- 1) $p(V_{ls}) = p_{ss}$
- 2) $p(V_s) = p_{ss}$
- 3) $\int_{V_s}^{V_{ls}} V dp = 0$ (vgl. Abb. 6).

Im Fall des Argons stellte sich jedoch bei der 108° -Isotherme heraus, daß nach Anpassung von a und b an V_{lg} und p_s die RK-Gleichung Werte $p(V_{ls}) < p_{ss}$ und $p(V_s) > p_{ss}$ liefert. Um die vorgenannten Bedingungen 1) und 2) zu erfüllen, müßte daher in Gl. (19) der dritte Term der rechten Seite bei $V = V_{ls}$ negativ und bei $V = V_s$ positiv sein. Der Ansatz war also in dieser Form unbrauchbar.

Dann wurde ein weiterer Parameter d eingeführt, und dies führte zu der Gleichung

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+d)^2} - \frac{c}{(V-\beta b)^m} \quad (20)$$

Dieser Ansatz stützt sich auf die Zustandsgleichung nach Clausius⁴⁵. Auch der Term $a/(V+d)/V$ wurde versucht, jedoch ohne besonderen Erfolg.

Ferner zeigte sich im Verlauf der Rechnungen, daß der 2. Virialkoeffizient B besonders in der Nähe des Tripelpunktes durch Gl. (20) nicht befriedigend dargestellt wird. Deswegen wurde ein weiterer Parameter n eingeführt in der Form:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+d)^n} - \frac{c}{(V-\beta b)^m} \quad (21)$$

II,2 Verfahren zur Bestimmung der Parameter in der Zustandsgleichung.

Die Rechnungen erfolgten so, daß die Parameter b , a , d , n , c und m bei gegebener Temperatur an $V_{lg}, p_s, V_{ls}, p_{ss}, V_s$ und B ,

d.h. an die Volumendaten und Gleichgewichtsdrucke am Schmelz- und Siedepunkt sowie an den Virialkoeffizienten angepaßt werden. Der Parameter β konnte weitgehend frei gewählt werden. Die Wahl von β hat aber starken Einfluß auf c und m . Beispielsweise ergab sich für $\beta = 0.98$ $m = 2.5$ und für $\beta = 0.38$ $m = 22.0$. Der Parameter β wurde hier so gewählt, daß $m \approx 4$ erhalten wurde.

Die Anpassung der Parameter an Dampfdruck und Schmelzdruck erfordert zur Erfüllung der Maxwell'schen Flächenbedingung die Integration der Gl. (21) nach V . Sie läßt sich ohne Schwierigkeiten durchführen und ergibt:

$$\int V dp = -RT \ln(V-b) + pV + \frac{a}{(1-n)} \frac{1}{(V+d)^{n-1}} + \frac{c}{(1-m)} \frac{1}{(V-\beta b)^{m-1}} \quad (22)$$

Gl. (22) muß beim Schmelzdruck als bestimmtes Integral mit den Grenzen V_{ls} und V_s , beim Dampfdruck mit den Grenzen V_g und V_{lg} gebildet werden.

Wegen des Vorliegens von gutem experimentellen Material wurde Gl. (21) an Argon geprüft. Die experimentellen Anpassungsdaten wurden der Monographie von Din⁴⁶ und einer Arbeit von Crawford³⁹ entnommen. Die Anpassung erfolgte zunächst an die 108°K - Isotherme und wurde dann in Schritten von 1°K bis zum Tripelpunkt und zum kritischen Punkt ausgedehnt. Im einzelnen umfaßte die Anpassung der Parameter folgende Rechenschritte, wobei teils von direkter Substitution, teils vom einfachen Newtonverfahren Gebrauch gemacht wurde; ein Rechenverfahren, das die Parameter simultan variiert wie das Newton-Raphson Verfahren oder die Methode von Powell⁴⁷ wurden vermieden, weil damit Konvergenzschwierigkeiten zu befürchten waren:

- 1) setze $c=0$, $m=0$, $n=2$, $\beta=0.95$
- 2) setze $d=0.005$ liter
- 3) bestimme a und b aus $p(V_{lg}) = p_s$ und $\int_{V_g}^{V_{lg}} V dp = 0$
(Anpassung an Flüssigkeitsvolumen und Dampfdruck)
- 4) wiederhole die Schritte 2) und 3) mit verändertem d ,
so daß $p(V_{ls}) > p_{ss}$ und $V_s \approx 1.02 b$ gilt
- 5) bestimme c und m aus den Bedingungen $p(V_{ls}) = p_{ss}$
und $p(V_s) = p_{ss}$
- 6) bestimme erneut a und b wie in Schritt 3), jedoch mit
 $c \neq 0$ und $m \neq 0$
- 7) wiederhole Schritte 5) und 6) solange bis c , m , a und b
in sechs signifikanten Stellen konstant bleiben.
- 8) variiere d nach dem Newton-Verfahren und durchlaufe
die Schritte 5) bis 7) solange, bis $\int_{V_{ls}}^{V_s} V dp = 0$ erfüllt
ist.
- 9) berechne n aus Gl.(21) mit $p = 0.01$ bar und $V = RT/p + B$
und durchlaufe die Schritte 5) bis 8), bis n auf sechs
signifikante Stellen konstant bleibt.
- 10) durchlaufe die Schritte 5) bis 9) mit variiertem β , bis
sich $m \approx 4$ ergibt.

II,3 Ergebnisse der Parameterbestimmung und Prüfung der Zustandsgleichung

Einige der erhaltenen Parameter für Argon sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Parameter der Tab. 1 weisen einen systematischen Gang mit der Temperatur auf. Das heißt zunächst, daß jede Isotherme mit einem gesonderten Satz von Parametern berechnet werden muß.

T (°K)	$b \cdot 10^3$	a	$d \cdot 10^{-2}$	n	$c \cdot 10^5$	m
33.73	24.202	1.6096	31.168	1.9655	0.12856	3.6841
83.00	24.123	1.5694	29.952	1.9694	0.06903	3.7894
92.05	24.048	1.5223	27.170	1.9724	0.03783	3.8912
96	23.965	1.4990	28.055	1.9742	0.02577	3.9574
100	23.875	1.4761	29.677	1.9767	0.02014	4.0008
104	23.776	1.4611	32.267	1.9780	0.01641	4.0369
108	23.666	1.4459	35.542	1.9800	0.01491	4.0552
115	23.472	1.4190	40.000	1.9821	0.01031	4.11872
125	23.183	1.3721	44.195	1.9854	0.00524	4.2327
135	22.889	1.3401	52.301	1.9889	0.00355	4.2987
145	22.619	1.3217	62.987	1.9914	0.00281	4.3393

Tab. 1 : Parameterwerte der Gl. (21) nach Anpassung an experimentelle Daten des Argons^{39,46}. Einheiten: Druck in bar, Temperatur in °Kelvin, Volumen in liter. Parameter $\beta = 0.941$.

Die markanten Punkte jeder Isotherme, d.h. die Gleichgewichtsdrucke und die dazugehörigen Volumina (außer dem Dampfvolumen) werden durch diese Parameter exakt beschrieben, da die Parameter an diese Größen angepaßt wurden. Es bleibt noch zu prüfen, wie gut andere interessierende Größen der Isothermen beschrieben werden, wie die Kompressibilität der festen und flüssigen Phase und die Dampfdichte, d.h. Größen, an die nicht angepaßt wurde.

Tab. 2 vergleicht für einige Temperaturen die experimentell bestimmten und berechneten Molvolumina des gesättigten Dampfes. Die Abweichungen lassen sich teilweise durch die Unsicherheiten in den experimentellen Dampfdruckwerten erklären. Dies gilt insbesondere am Tripelpunkt, wo die Dampfdruckwerte von verschiedenen Autoren zwischen 0.6829 bar und 0.6951 bar angegeben werden.

Tab. 3 enthält ferner den berechneten isothermen Elastizitätsmodul $E_{is} = -(\frac{1}{V} \frac{dV}{dp})^{-1}$ der festen Phase am Schmelzpunkt. Experimentelle Werte wurden von Simmons⁴⁸ angegeben: $E_{is} = 24$ kbar bei 26°K und $E_{is} = 14$ kbar bei $T = 72^\circ\text{K}$. Demnach sind die berechneten Werte um mehr als eine Zehnerpotenz zu groß.

In Tab. 3 werden noch einige experimentelle und berechnete pVT-Werte der komprimierten Flüssigkeit in Bereichen zwischen den Siede- und Schmelzgleichgewichten angegeben. Die Abweichungen sind relativ klein, dürften aber schon außerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

Bevor in Gl. (21) n als Parameter eingeführt wurde, ergab sich bei 108°K mit $n = 2$ ein Virialkoeffizient $b = -0.132$ liter, während $B = -0.163$ liter den experimentellen Wert darstellt. Zum Vergleich sei angemerkt, daß die RK-Gleichung einen Virialkoeffizienten $B = -0.153$ liter liefert, wenn deren Parameter an den Dampfdruck und das Flüssigkeitsvolumen angepaßt werden.

Die gleichen Rechnungen wie für Argon wurden auch für Methan, Kohlendioxid und Stickstoff durchgeführt. Die gewonnenen Parameter sind in Tab. 4, 5 und 6 aufgeführt. Während die Rechnungen an Methan und Stickstoff weitgehend analog zu Argon verliefen, wurde bei CO₂ oberhalb von 265°K keine Konvergenz erzielt (die Tripelpunkttemperatur des CO₂ beträgt 216°K). Dies mag

T	$V_{g_{exp}}$	$V_{g_{ber}}$	$\frac{\Delta V_g}{V_g} \cdot 100$	E_{is}
(°K)	(liter)	(liter)		(kbar)
83.78	9.961	9.900	0.61	331.8
106.0	1.574	1.572	0.31	467.2
111.0	1.142	1.141	0.09	477.6
130.0	0.3843	0.4011	-4.37	600.0
139.0	0.2329	0.2540	-9.06	631.9

Tab. 2 Experimentelle⁴⁶ und berechnete Werte des Molvolumens des gesättigten Dampfes V_g sowie berechnete Werte des isothermen Elastizitätsmoduls E_{is} der festen Phase am Schmelzpunkt, für Argon.

P	T	V_{ber}	V_{exp}	$\frac{\Delta V}{V} 100$
(bar)	(°K)	(ml)	(ml)	
240.8	100	28.65	28.75	0.3
307.3	110	29.21	29.47	0.9
318.3	120	30.05	30.54	1.6
287.6	130	31.33	32.12	2.5
224.5	140	33.99	34.57	1.7

Tab.3 Nach Gl.(21) berechnete und von Crawford³⁹ angegebene experimentelle Werte des Flüssigkeitsvolumens von Argon.

T	a	b · 10 ³	d · 10 ³	c	m	n
64	1.57087	29.191	-1.079	0.537 · 10 ⁻⁶	3.77863	1.9448
70	1.54926	28.853	0.561	0.491 · 10 ⁻⁶	3.80033	1.9568
75	1.54832	28.546	2.416	0.517 · 10 ⁻⁶	3.79662	1.9668
80	1.54202	28.241	4.042	0.446 · 10 ⁻⁶	3.82451	1.9748
85	1.52975	27.943	5.417	0.338 · 10 ⁻⁶	3.87251	1.9812
90	1.50835	27.653	6.454	0.234 · 10 ⁻⁶	3.93441	1.9858
95	1.48384	27.370	7.277	0.154 · 10 ⁻⁶	4.00435	1.9892
100	1.45628	27.095	7.880	0.972 · 10 ⁻⁷	4.07968	1.9917
105	1.42525	26.83	8.260	0.597 · 10 ⁻⁷	4.15877	1.9933
110	1.39089	26.574	8.386	0.359 · 10 ⁻⁷	4.24107	1.9939
115	1.35198	26.326	8.229	0.210 · 10 ⁻⁷	4.32674	1.9936
120	1.31749	26.084	8.209	0.129 · 10 ⁻⁷	4.40429	1.9933
124	1.29768	25.895	8.561	0.942 · 10 ⁻⁸	4.45449	1.9937

Tab. 4 : Parameter der Gl. (21) für Stickstoff, $T_{krit} = 126.2^\circ K$, $T_{trip} = 63.15^\circ K$
 $\beta = 0.95$

a	b x 10 ³	d x 10 ³	c	m	n	T
3.08482	32.068	1.518	6.00 x 10 ⁻⁷	4.00749	1.8929	90.67 (Tripelpunkt)
2.75937	32.221	-4.569	5.01 x 10 ⁻⁹	4.8469	1.8793	91.50
2.72708	32.06	-2.695	1.21 x 10 ⁻⁸	4.69632	1.8981	95.00
2.66886	31.795	-0.471	1.83 x 10 ⁻⁸	4.62815	1.9250	100.00
2.64288	31.537	1.905	2.84 x 10 ⁻⁸	4.55444	1.9477	105.00
2.62632	31.284	3.590	2.86 x 10 ⁻⁸	4.55556	1.9608	110.00
2.61800	31.040	4.852	2.59 x 10 ⁻⁸	4.57467	1.9676	115.00
2.60142	30.815	5.810	2.04 x 10 ⁻⁸	4.61778	1.9727	120.00
2.58616	30.591	6.511	1.51 x 10 ⁻⁸	4.67079	1.9747	125.00
2.56266	30.374	7.090	1.14 x 10 ⁻⁸	4.72016	1.9770	130.00
2.53457	30.174	7.461	7.72 x 10 ⁻⁹	4.78718	1.9783	135.00
2.50294	29.97	7.856	5.04 x 10 ⁻⁹	4.86077	1.9804	140.00
2.47355	29.776	8.195	3.61 x 10 ⁻⁹	4.91823	1.9816	145.00
2.44153	29.587	8.530	2.48 x 10 ⁻⁹	4.98263	1.9833	150.00
2.40659	29.402	8.832	1.78 x 10 ⁻⁹	5.03851	1.9854	155.00
2.37042	29.224	9.016	1.20 x 10 ⁻⁹	5.10624	1.9867	160.00
2.33170	29.050	9.083	8.42 x 10 ⁻¹⁰	5.16581	1.9875	165.00
2.29100	28.883	9.041	5.47 x 10 ⁻¹⁰	5.2385	1.9880	170.00
2.25156	28.715	8.989	3.64 x 10 ⁻¹⁰	5.30702	1.9882	175.00
2.21641	28.557	8.978	2.71 x 10 ⁻¹⁰	5.35642	1.9881	180.00
2.21149	28.493	9.293	2.35 x 10 ⁻¹⁰	5.38073	1.9889	182.00

Tab. 5 Parameter der Gl.(21) für CH₄. $T_{krit} = 191.06^{\circ}\text{K}$, $T_{Trip.} = 90.67^{\circ}\text{K}$.
Parameter $\beta = 0.93$.

$T \text{ in } ^\circ K$	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$	$d \times 10^3$	m	n
216.56 (TP)	4.13429	28.9660	2.4668	4.8101	4.0029	1.9686
218.00	4.14995	28.9889	11.8164	5.1018	3.7595	1.9688
220.00	4.13667	28.9929	21.8624	5.3699	3.6636	1.9706
225.00	4.10123	28.9049	35.7474	6.0425	3.5861	1.9748
230.00	4.06654	28.7485	33.1013	6.7271	3.5971	1.9783
235.00	4.03031	28.5676	22.2632	7.3662	3.6578	1.9814
240.00	3.98917	28.3813	11.1640	7.8956	3.7640	1.9838
245.00	3.94644	28.1970	4.4561	8.3631	3.9051	1.9857
250.00	3.90345	28.0183	1.3967	8.7931	4.0829	1.9874
255.00	3.85555	27.8485	0.2748	9.0961	4.3313	1.9885
260.00	3.81041	27.6868	0.0320	9.4047	4.6581	1.9895
265.00	3.75675	27.5376	0.000667	9.5183	5.2438	1.9899

Tab. 6 Parameter der Gl. (21) für CO_2 . $T_{krit} = 304.2^\circ K$, $T_{Trip.} = 216.56$.
Parameter $\beta = 0.9644$.

an der gestreckten Molekülgestalt des CO_2 liegen, die auch die Ursache dafür sein dürfte, daß sich das Molvolumen des CO_2 am Tripelpunkt bei der Verfestigung um 22% verringert, während die entsprechenden Werte bei Argon 10.6% und bei Methan 7.5% betragen. Aber auch Unsicherheiten in den Meßwerten kommen in Frage, da keine Daten aus neuerer Zeit zur Verfügung standen.

Einzelheiten über die Darstellung des gesättigten Dampfes und der isothermen Kompressibilität der festen und flüssigen Phase, über den Einfluß von Meßfehlern auf die Parameter sowie deren Temperaturabhängigkeit und gegenseitige Beeinflussung wurden an anderer Stelle untersucht⁴⁹. Dort wurden ebenfalls entsprechende Rechnungen an Ne, Kr und Xe durchgeführt. Dabei ergaben sich keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber den Ergebnissen an Argon; insbesondere ergab sich $n \approx 2$ und $m \approx 4$.

Die Anwendung der Gl.(21) auf Temperaturen, für die in Tab.1 keine Parameter angegeben sind, kann dadurch erfolgen, daß die Parameter der nächstliegenden in Tab.1 aufgeführten Temperatur gewählt und als Konstanten behandelt werden. Entsprechende Rechnungen in der Umgebung der Tripelpunktstemperatur wurden für Argon mit einer Methode, die weiter unten beschrieben wird, durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb.8 dargestellt. Es zeigt, daß eine begrenzte Umgebung des Tripelpunktes und dort insbesondere der steile Anstieg des Schmelzdrucks mit der Temperatur richtig wiedergegeben werden. Auch die Sublimationskurve, an die die Parameter nicht angepaßt wurden, läßt sich darstellen. Bezüglich der berechneten Volumina ergab sich: wie bei den Gleichgewichtsdrucken nehmen die Fehler bei den berechneten Volumina mit zunehmender Entfernung vom Tripelpunkt zu: bei 90°K weichen V_s um 0.85%, V_{ls} um 1.8% und V_{lg} um 0.13% vom jeweiligen experimentellen Wert ab. Die Änderung von V_s mit der Temperatur entlang der Sublimationskurve zeigt den richtigen Temperaturgang und liegt innerhalb der Meßgenauigkeit der in Din⁴⁶ angegebenen Daten.

Eine entsprechende Rechnung wurde bei 110°K durchgeführt und lieferte Ergebnisse mit vergleichbarer Wiedergabe der experimentellen Daten.

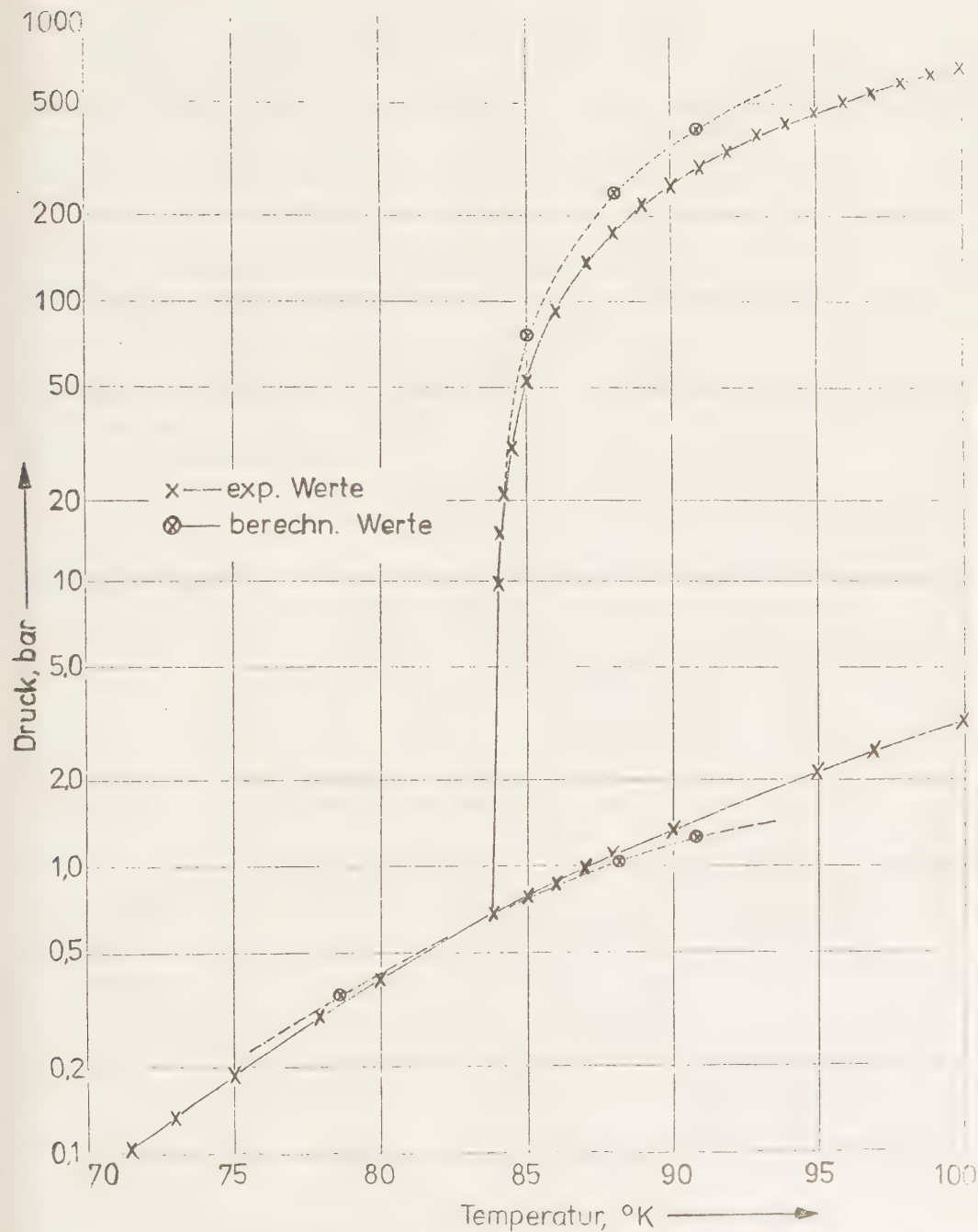


Abb. 8 Zustandsdiagramm des Argons am Tripelpunkt. Experimentelle Werte von Din⁴⁶, berechnete Werte aus Gl.(21) mit konstanten Param. von

II,4 Einführung eines druckabhängigen Parameters b

Folgende Sachverhalte weisen bei Argon darauf hin, daß eine Druckabhängigkeit von b berücksichtigt werden sollte:

- 1) Bei der oben beschriebenen Berechnung der Parameter stellte sich heraus, daß bei allen Temperaturen $V_s - b < 0.0004$ liter ist, d.h. b liegt stets sehr nahe an V_s .
- 2) V_s ist in dem hier interessierenden Temperaturbereich nahezu eine lineare Funktion des Schmelzdrucks p_{ss} (vgl. Abb.9)
- 3) Bei 72°K und 20 kbar findet Stewart⁵⁰ für Argon $V_s = 0.0175$ liter. Um solche Werte darzustellen, müßte in Gl.(21) $b < 0.0175$ liter sein, während ein extrapoliert Wert nach Tab.1 bei 0.024 liegt. Dies Ergebnis steht im Einklang mit den zu hohen Werten für den Elastizitätsmodul E_{is} aus Tab.2 .

Entsprechend Abb.9 wurde daher V_s als Funktion von p_{ss} durch die eingezeichnete Gerade approximiert und für b als dazu parallel verlaufend die Beziehung abgeleitet:

$$b = b_0 - \xi p \quad (23)$$

mit $\xi = 0.53 \cdot 10^{-6},$

wobei b_0 jetzt als temperaturunabhängig angesetzt ist.

Da andererseits n einen vernachlässigbaren Einfluß auf das hier besonders interessierende Schmelzgleichgewicht hat, wurde es für Argon durch die Beziehung

$$n = 1.7847 + 0.003002 T - 0.10292 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (24)$$

approximiert und damit auf Kosten der exakten Wiedergabe des Virialkoeffizienten B nicht mehr als anpaßbarer Parameter geführt. Dadurch trat ein Fehler im Virialkoeffizienten von maximal 2% auf.

Die resultierende Gleichung lautet:

$$p = \frac{RT}{V - b_0 + \delta p} - \frac{a}{(V + d)^n} - \frac{c}{(V - \beta b_0 + \beta \delta p)^m} \quad (25)$$

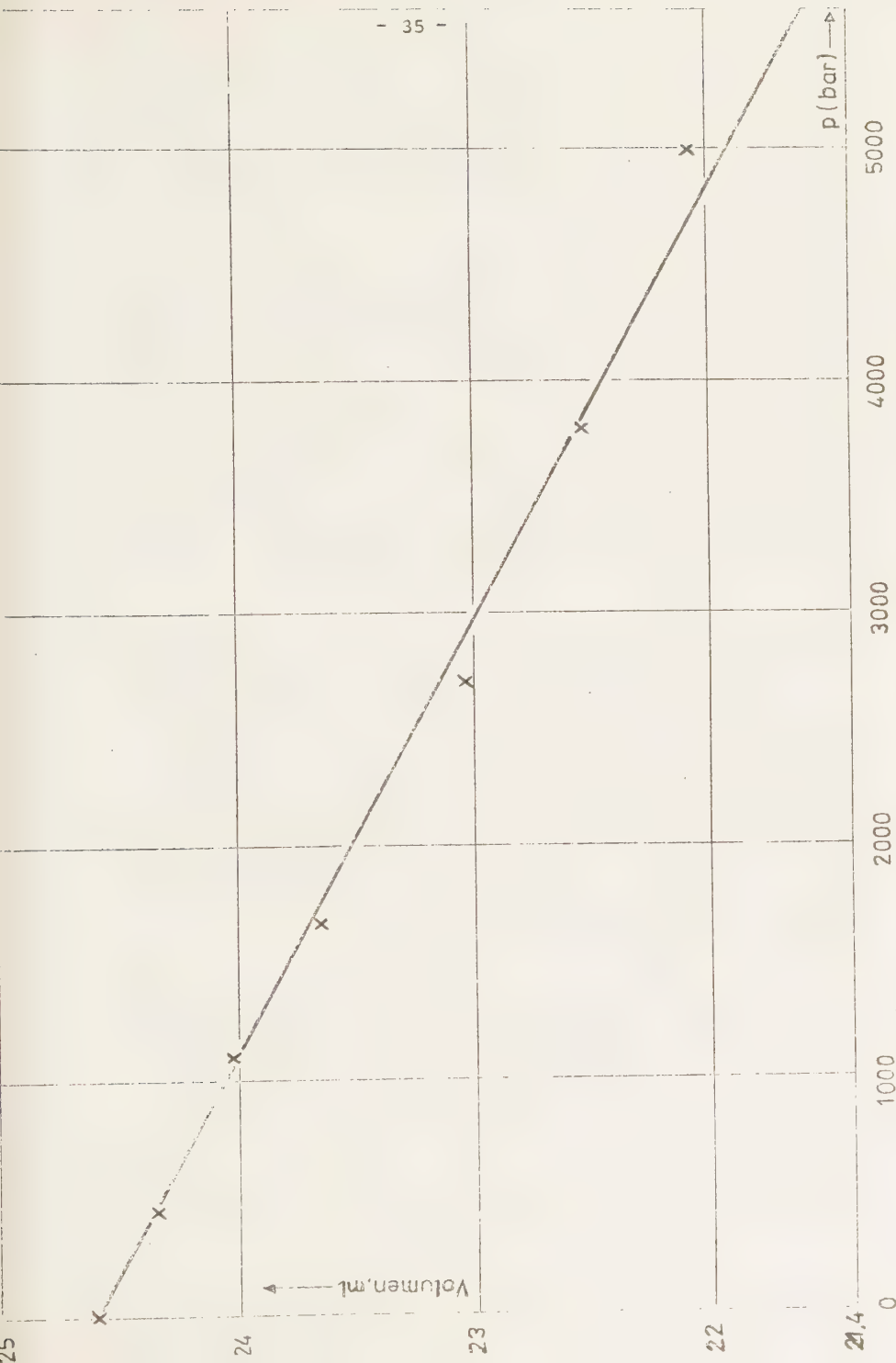


Abb. 9 Molvolumen des festen Argons V_s in Abhängigkeit vom Schmelzdruck p_{ss} .
 Meßdaten nach Crawford.

wobei n durch Gl. (24) gegeben ist.

Die nunmehr verbleibenden Parameter b_o, a, d, c und m wurden an V_{lg} am Tripelpunkt, an p_s, p_{ss}, V_s und V_{is} angepaßt. Die aus entsprechenden Rechnungen erhaltenen Parameter sind in Tab. 7 dargestellt.

Für den Elastizitätsmodul am Tripelpunkt ergab sich nun der Wert $E_{is} = 35.4$ kbar, der wesentlich näher am experimentellen Wert von ca. 13. kbar liegt. Durch Verwendung eines kleineren β -Wertes könnte erreicht werden, daß E_{is} mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Dagegen traten bei höheren Temperaturen Abweichungen in V_{lg} gegenüber den experimentellen Werten auf, weil an diese Größe nur noch am Tripelpunkt angepaßt wird. Sie betragen 6% bei 110°K, 8% bei 120°K und 10% bei 130°K.

Im übrigen sind die Ergebnisse, die man mit druckabhängigem Parameter b einerseits und temperaturabhängigem Parameter b andererseits erhält, von vergleichbarer Genauigkeit.

II,5 Korrelation der Temperaturabhängigkeit der Parameter für Ar.

Die Parameter der Tab. 1 und Tab. 4-6 zeigen einen Gang mit der Temperatur. Es wurde oben gezeigt, daß die Zustandsgleichung Gl. (21) für einen begrenzten Temperaturbereich mit konstanten Parametern befriedigende Ergebnisse liefert. Dies läßt vermuten, daß es ausreichend sei, die Temperaturabhängigkeit der Parameter durch einfache Funktionen mit geringer Genauigkeit wiederzugeben, um einen größeren Temperaturbereich zu erfassen. Es zeigte sich jedoch im Gegenteil, daß Abweichungen der Parameter in der fünften Stelle die Rechnungen noch merklich beeinflussen. Das heißt, um die Temperaturabhängigkeit der Parameter bis zum kritischen Punkt darzustellen, müssen je nach Genauigkeitsanspruch recht aufwendige Approximationsgleichungen verwendet werden, obwohl die einzelnen Temperaturfunktionen einen einfachen Verlauf aufweisen. Dies ist offenbar durch die starke gegenseitige Abhängigkeit der Parameter bedingt.

Für die Parameter der Tab. 7 können in dem Bereich von $T = 83.78^\circ\text{K}$ bis 100°K die folgenden Korrelationen verwendet werden:

$T^{\circ}K$	$b(P_s) \cdot 10^3$	a	d	$b(P_{ss}) \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	m
83.78	24.19	1.59621	2.6840	24.19	0.27442	3.99120
90	24.19	1.56312	3.2770	24.06	0.17199	4.07427
100	24.19	1.53322	4.3778	23.83	0.10639	4.16261
110	24.19	1.51257	5.4852	23.58	0.06782	4.24366
120	24.19	1.49358	6.7592	23.33	0.04687	4.3099
130	24.16	1.46760	7.7152	23.06	0.03272	4.3729
140	24.18	1.46707	9.6586	22.78	0.02640	4.4113
150.7	-	-	-	-	-	-

Tab. 7 Parameter der Gl.(25) (mit druckabhängigem b) nach Anpassung
an experimentelle Daten des Argons . Parameter $\beta = 0.933$

$$a = 2.7326 - 0.021674 \cdot T + 9.68 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (26)$$

$$d = 0.069181 - 1.8037 \cdot 10^{-4} T + 1.5497 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (27)$$

$$c = 3.460934 \cdot 10^{-6} (T - 72.67)^{-1.0526518} \quad (28)$$

$$m = 0.75431 + 0.062151 T - 2.8068 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (29)$$

Durch diese Beziehungen werden die Parameter bei den Temperaturen $T = 83.78^\circ\text{K}$, $T = 90^\circ\text{K}$ und $T = 100^\circ\text{K}$ exakt wiedergegeben.

II,6 Berechnung eines Zustandsdiagramms

Bisher wurden die Parameter der Zustandsgleichung durch Anpassung an experimentelle Daten für feste Temperaturen berechnet, und für jede Temperatur ergab sich ein anderer Parametersatz. Zwar zeigt Abb. 8, daß die konstanten Parameter auch eine kleine Umgebung der Siedepunkts- Temperatur wiedergeben, aber eine für einen größeren Temperaturbereich gültige Zustandsgleichung ist damit noch nicht gefunden. Erst nach Einführen der Beziehungen (26) bis (29) in Gl. (25) sollte eine Zustandsgleichung vorliegen, die wenigstens den Bereich von 83°K bis 100°K richtig erfaßt.

Die Berechnung von Gleichgewichten mit Gl. (25) bringt einige Probleme mit sich: Bei gegebenen Parametern kann nach Vorgabe von p und T das Volumen V nicht analytisch, sondern nur noch iterativ berechnet werden. Darin ist kein Nachteil gegenüber einfacheren Zustandsgleichungen wie der RK-Gleichung zu sehen, weil es auch dort rechenzeitsparend ist, das Volumen iterativ zu berechnen, obwohl die Möglichkeit der analytischen Berechnung gegeben ist. Da die Ableitung der Zustandsgleichung nach V leicht zu bilden ist, wurde das Newton-Verfahren gewählt. Die Auswahl des gewünschten Volumens geschieht durch Vorgabe eines geeigneten Startwertes. Abgesehen vom kritischen Gebiet genügen i. allg. vier Iterationen für die Volumenberechnung.

Ferner ist Gl. (25) nicht mehr explizit in p . Für die Berechnung von V aus p und T , die ohnehin iterativ erfolgt, ist dies ohne Belang. Aber es stellt sich die Schwierigkeit ein, daß der

Ausdruck $\int p dV$, der für die Flächenbedingung benötigt wird, nicht mehr geschlossen darstellbar ist. Die Integration muß numerisch erfolgen. In den Rechnungen wurde hier jedoch davon abgesehen und als Vereinfachung beim Übergang fest-flüssig $b = b(p_{ss})$ und beim Übergang flüssig-dampfförmig $b = b(p_g) = \text{constant}$ gesetzt. Dieses Vorgehen erschien deswegen gerechtfertigt, weil im Zweiphasengebiet dem Funktionsverlauf $p = p(V)$ im einzelnen keine physikalische Bedeutung zukommt, wenn von Unterkühlungserscheinungen abgesehen wird.

Ein druckabhängiger Parameter b hat ferner folgende Besonderheit zur Folge: Soll p nach Vorgabe von V und T aus Gl. (25) berechnet werden, ergibt sich die Notwendigkeit, $b = b(p)$ in einer weiteren Iterationsschleife zu berücksichtigen.

Bei der Berechnung von Phasengleichgewichten zu vorgegebener Temperatur muß ein geschätzter Druck nach dem Newtonverfahren derart variiert werden, daß die entsprechende Flächenbedingung erfüllt wird. Im einzelnen wurde auf folgende Weise vorgegangen:

- 1) Bilde einen Schätzwert für den Gleichgewichtsdruck p_{sat} .
- 2) Berechne zu p_{sat} die Gleichgewichtsvolumina V_1 und V_2 (d.i. V_s und V_{ls} für das Schmelzgleichgewicht, V_{lg} und V_g für das Siedegleichgewicht, V_s und V_g für das Sublimationsgleichgewicht). Falls mit Gl. (25) gerechnet wird, bilde $b = b(p_{\text{sat}})$ nach Gl. (23)
- 3) Bilde das Residuum R' der Flächenbedingung nach Gl. (22) zwischen den Grenzen V_1 und V_2 (mit konstantem Parameter b).
- 4) Verändere p_{sat} nach Newton und durchlaufe die Rechenschritte 2) bis 4) solange, bis $R' = 0$ erreicht ist. Als Lösung erhält man den Gleichgewichtsdruck mit den zugehörigen Volumina.

Das resultierende Rechenprogramm gestattet es, Schmelz-, Siede- und Sublimationsgleichgewichte zu berechnen. Es hängt lediglich von den Startwerten ab, welches Gleichgewicht man erhält. Die Rechenzeit auf einer Anlage TR 440 liegt je nach den Startwerten

bei 0.5 bis 2 sec pro berechnetem Gleichgewichtspunkt.

Auf die beschriebene Weise wurden die Phasengleichgewichte des Argons in der Umgebung des Tripelpunktes nach Gl. (25) berechnet, wobei für das Schmelz- und Siedegleichgewicht die Parameter durch die Gleichungen (26) bis (29) gegeben waren. Das Sublimationsgleichgewicht, für das keine Parameter angepaßt wurden, konnte in der Weise berechnet werden, daß der Parameter a durch Gl.(26) gegeben war und alle anderen Parameter die konstanten Werte der Tab.7 am Tripelpunkt erhielten.

Das Ergebnis ist in Abb.10 dargestellt. Dabei betrugen in dem dargestellten Temperaturbereich die maximalen Abweichungen in V_{lg} 1.3%, in V_{ls} 0.4% und in V_s 0.08%. Abb.10 zeigt, daß gegenüber Abb.8 auf Seite 33 eine verbesserte Darstellung des Zustandsdiagramms für Argon erzielt werden konnte. Außerdem wird mit dem druckabhängigen Parameter b eine bessere Kompressibilität der festen Phase gefunden.

Wenn man jedoch bedenkt, daß dieser Vorteil durch 16 weitere Parameter zur Beschreibung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Parameter in Gl.(25) erkauft werden muß, so erscheint dies kein gangbarer Weg, zumal die Kompressibilität der festen Phase bei der Berechnung von Schmelzgleichgewichten von untergeordneter Bedeutung sein dürfte und der dargestellte Temperaturbereich immer noch relativ klein ist (die Abweichungen für $T > 100^{\circ}\text{K}$ werden beträchtlich).

Dies bedeutet, daß Gl.(25) in der gewählten Form für die Anwendung noch ungeeignet ist.

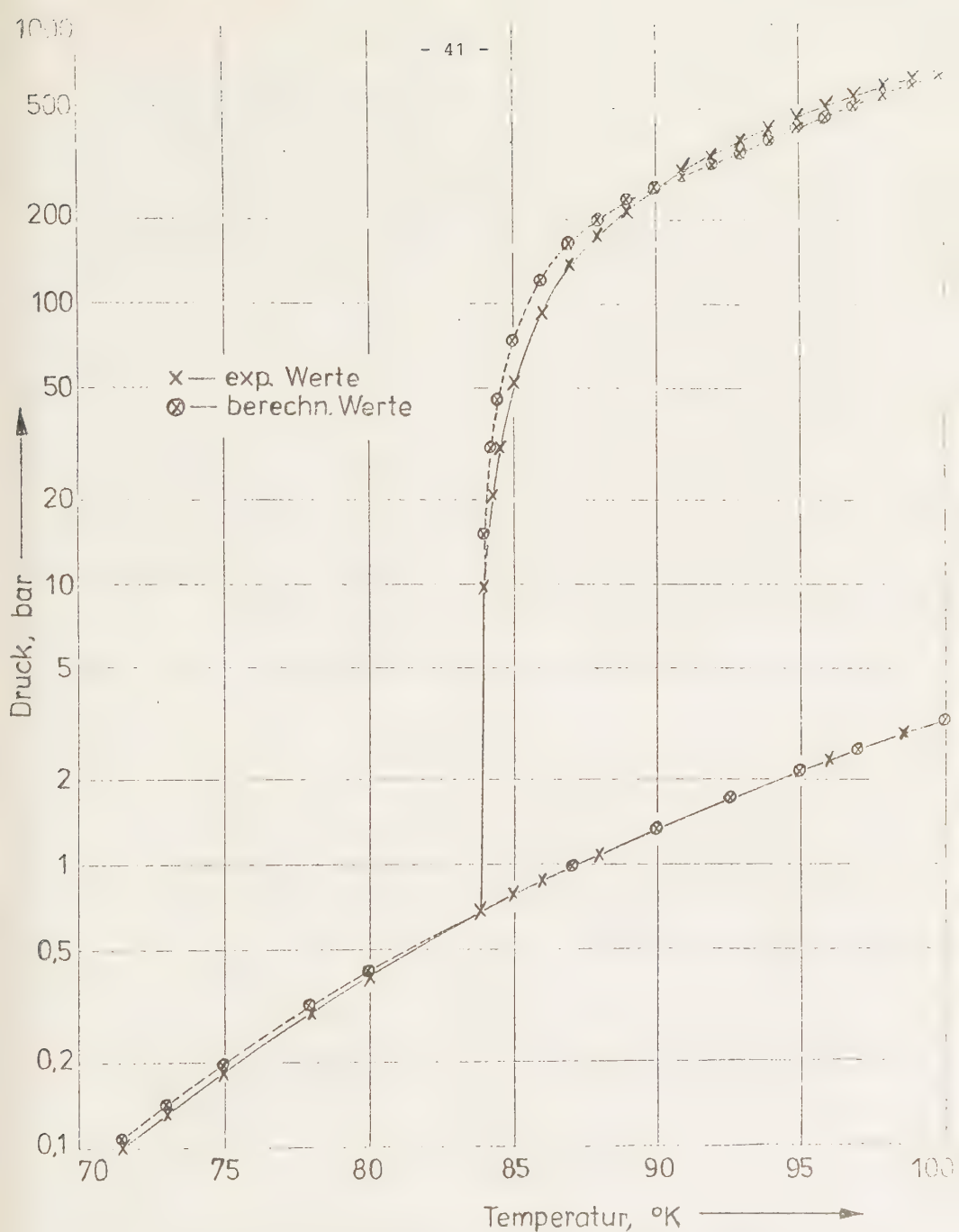


Abb. 10 Zustandsdiagramm des Argons am Tripelpunkt. Experimentelle Werte von Din⁴⁶, berechnete Werte mit Gl.(25) und temperaturabhängigen Parametern nach Gl.(26) bis (29).

III,1 Aufstellung einer vereinfachten Zustandsgleichung.

Die Ursache für die noch unbefriedigenden Eigenschaften von Gl.(25) ist in der zu großen Parameterzahl zu sehen. Die Erfahrungen aber, die an dieser Gleichung gewonnen wurden, geben Hinweise darauf, wie die Zahl der Parameter zweckmäßig reduziert werden kann: Zunächst ergibt eine Betrachtung der Tabellen 1 und 4 bis 6, daß bei den gewählten β - Werten $n \approx 2$ und $m \approx 4$ ist und daß c und a mit zunehmender Temperatur abnehmen; dies gilt auch für die übrigen Edelgase, nur bildet CO_2 eine Ausnahme bezüglich der Temperaturabhängigkeit von c . Weiterhin ergaben die Rechnungen, daß a und b durch den 3. Term in Gl.(21) wenig beeinflußt werden und etwa die Werte haben, die sie zur ausschließlichen Beschreibung des Verdampfungsgleichgewichts besitzen müßten. Ferner ergab sich, daß der Schmelzdruck viel stärker auf Parameteränderungen reagiert als die Schmelzvolumina. Es war somit naheliegend, die Volumenänderung beim Schmelzen sich frei einstellen zu lassen und nur noch an den Schmelzdruck anzupassen. Es wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} - \frac{c}{(V-0.95b)^4} \quad (30)$$

$$\text{mit } a = a^* T^\alpha \quad \text{und} \quad c = c^* T^\beta \quad (31)$$

Der zweite Term entspricht der Gleichung, wie sie von Hederer, Peter und Wenzel¹⁰ 1976 eingeführt wurde, der dritte Term wählt Mittelwerte für β und m aus Gl.(21) und führt für c eine Temperaturabhängigkeit ein, die der vom Parameter a entspricht.

Im Vergleich zu Gl.(21) entfallen damit die anzupassenden Parameter d , n und m . Gl.(30) enthält nur noch einen zusätzlichen temperaturabhängigen Parameter, um den Fest-Flüssig-Übergang zu beschreiben.

Bei der Parameterbestimmung wurde in folgender Weise vorgegangen: Aufgrund der Erfahrung an Gl.(21) wurde b aus der Gleichung

$$b = 0.985 V_s \quad (32)$$

bestimmt. Zu gegebenen Temperaturen wurden $a(T)$ und $c(T)$ in entsprechender Weise wie für Gl.(21) an die zugehörigen Siede-

bzw. Schmelzdrucke angepaßt.

III,2 Berechnung der Zustandsdiagramme von CO_2 , Ne, Ar, Kr, Xe, CH_4 und C_6H_6 mit der vereinfachten Zustandsgleichung.

Für CO_2 ergab die Berechnung der Parameter die Werte der Tab. 8 .

T (°K)	a	c · 10 ⁷
217	4.56	6.33
220	4.52	6.30
230	4.40	6.25
240	4.29	6.22
250	4.17	6.12
260	4.07	6.18
270	3.96	6.15
280	3.85	6.14
290	3.75	6.13
300	3.65	6.11
304	3.61	6.11

Tab. 8 Parameter a und c für CO_2 aus Gl. (30)

mit $b = 0.0285$, $\beta = 0.95$ und $m=4$.

Die Werte zeigen einen stetigen Temperaturverlauf und lassen sich mit Hilfe von Gl.(31) mit einer maximalen Abweichung von 3 % wiedergeben. Die dazu verwendeten Parameter lauten:

$$\begin{aligned} a^* &= 117.5689 & \alpha &= -0.604024 \\ c^* &= 1.805 \cdot 10^{-6} & \zeta &= -0.194915 \end{aligned}$$

Mit den auf diese Weise korrelierten Parametern a und c wurde das Zustandsdiagramm des CO_2 , entsprechend wie auf Seite 39

beschrieben, berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 11 dargestellt. Im Gegensatz zu Abb. 8 und Abb. 10 erstreckt sich hier der Temperaturbereich bis hin zum kritischen Punkt des CO_2 . Die Abb. 12 zeigt, wie sich die Schmelzvolumina V_s und V_{ls} entlang der Schmelzkurve im Vergleich zu experimentellen Daten verhalten. Da nur an die feste Phase angepaßt wurde, muß die Wiedergabe des Volumensprungs ΔV beim Schmelzen als überraschend gut bezeichnet werden, zumal ein Vergleich unabhängiger Experimente zeigt, daß solche Daten mit relativ großen Meßfehlern behaftet sind. Jedoch wird wegen $b = \text{const}$ die Abhängigkeit des Volumens der festen Phase V_s vom Schmelzdruck bzw. von der Schmelztemperatur nicht richtig wiedergegeben. Die oben erwähnten Konvergenzschwierigkeiten oberhalb 265°K stellen sich bei Verwendung von Gl. (30) nicht ein.

Es stellte sich ferner heraus, daß in Gl. (30) statt $\beta = 0.95$ und $m = 4$ auch $\beta = 0.97$ und $m = 6$ gewählt werden kann, so daß unter Beibehaltung von Gl. (31) auch die Gleichung

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} - \frac{c}{(V-0.97b)^6} \quad (33)$$

verwendet werden kann. Sie liefert für CO_2 Ergebnisse, wie sie in Abb. 13 bis 15 dargestellt sind. Oberhalb 2000 bar sind die Abweichungen im Schmelzdruck größer als die in Abb. 11. Im übrigen sind aber die Ergebnisse nicht wesentlich verschieden. Da mit Gl. (33) bei anderen Substanzen bessere Ergebnisse als mit Gl. (30) erzielt wurden- dies trifft insbesondere für Benzol zu- wurden die weiteren Rechnungen an den Substanzen Ne, Ar, Kr, Xe, Methan und Benzol mit Gl. (33) durchgeführt. Die erhaltenen Parameter sind in Tab. 9 angegeben.

Die mit diesen Parametern berechneten Zustandsdiagramme und die Volumenänderungen entlang der Schmelzdruckkurve sind aus den Abb. 16 bis 27 zu entnehmen. Dabei erstrecken sich die Rechnungen wieder bis unmittelbar an den kritischen Punkt und umfassen im Fall des Benzols einen Temperaturbereich von ca. 300°K . Die geringen Abweichungen in den Sublimationskurven können darauf zurückgeführt werden, daß sie mit den konstanten Werten der Parameter a und c am Tripelpunkt gerechnet wurden.

Die Abbildungen zeigen, daß die Zustandsdiagramme im wesentlichen gut beschrieben werden und daß der Volumensprung ΔV am Tripel-

punkt für die Edelgase und Methan zu groß ausfällt, während er bei CO₂ und Benzol mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt.

Stoff	a^*	α	c^*	γ	b
Neon	0.7962	-0.3038	7.306^{-17}	0.6853	0.0139
Argon	9.0585	-0.3575	1.781^{-15}	0.6787	0.0243
Krypton	16.526	-0.3484	4.377^{-15}	0.8874	0.0296
Xenon	30.392	-0.3319	16.13^{-15}	0.8862	0.0380
Methan	13.140	-0.3077	6.492^{-15}	0.8827	0.0322
CO ₂	123.131	-0.6123	10.54^{-15}	0.7099	0.0286
Benzol	429.245	-0.4899	2.010^{-11}	0.0861	0.0761

Tab. 9 Parameter der Gl(33) bzw. Gl.(31)

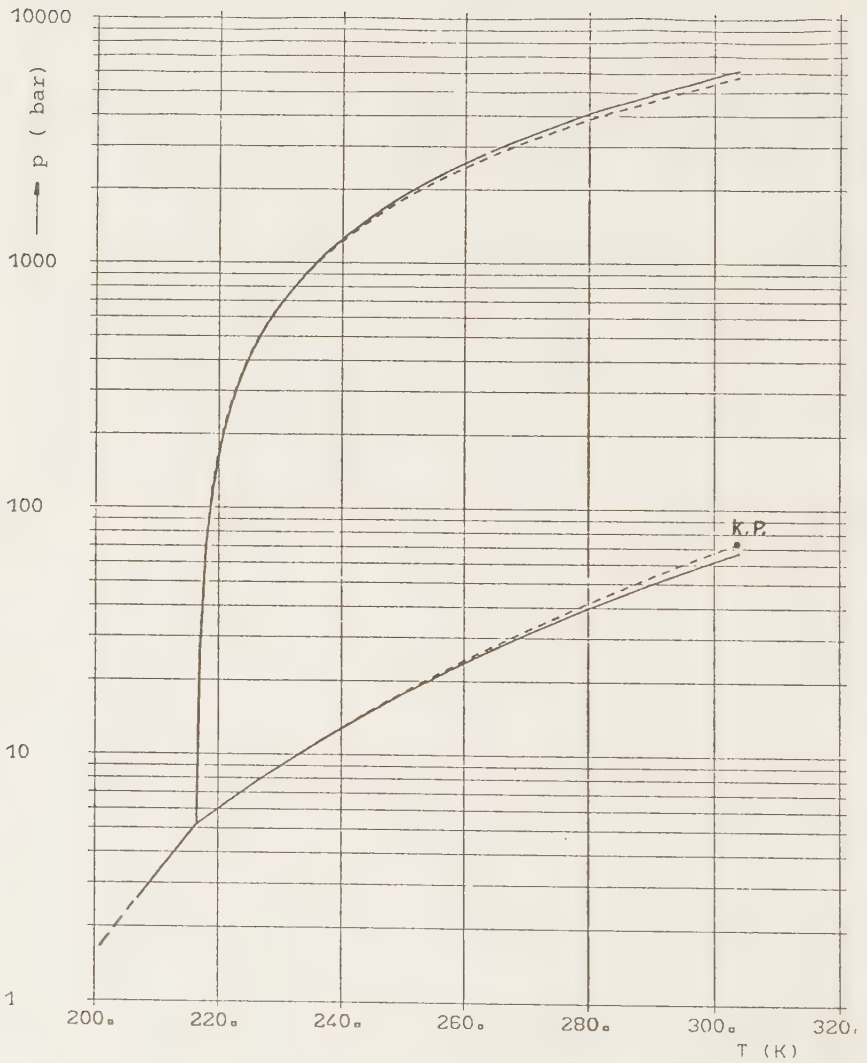


Abb. 11. Zustandsdiagramm des Kohlendioxids. Experimentelle Werte (-----) nach Cramer⁵¹, berechnete Werte (—) mit Gl. (30)

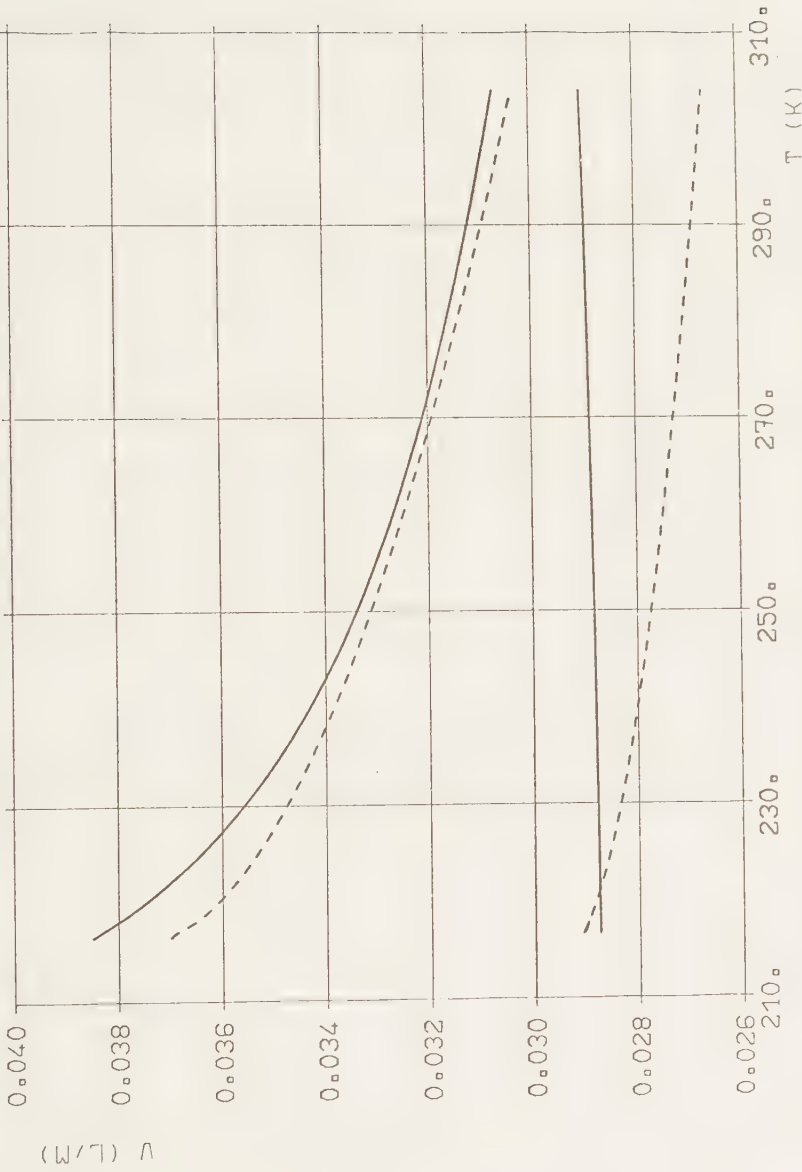


Abb. 12. Schmelzvolumina des Kohlendioxids. Experimentelle Werte (---) nach Cramer⁵¹, berechnete Werte (—) nach Gl. (30).

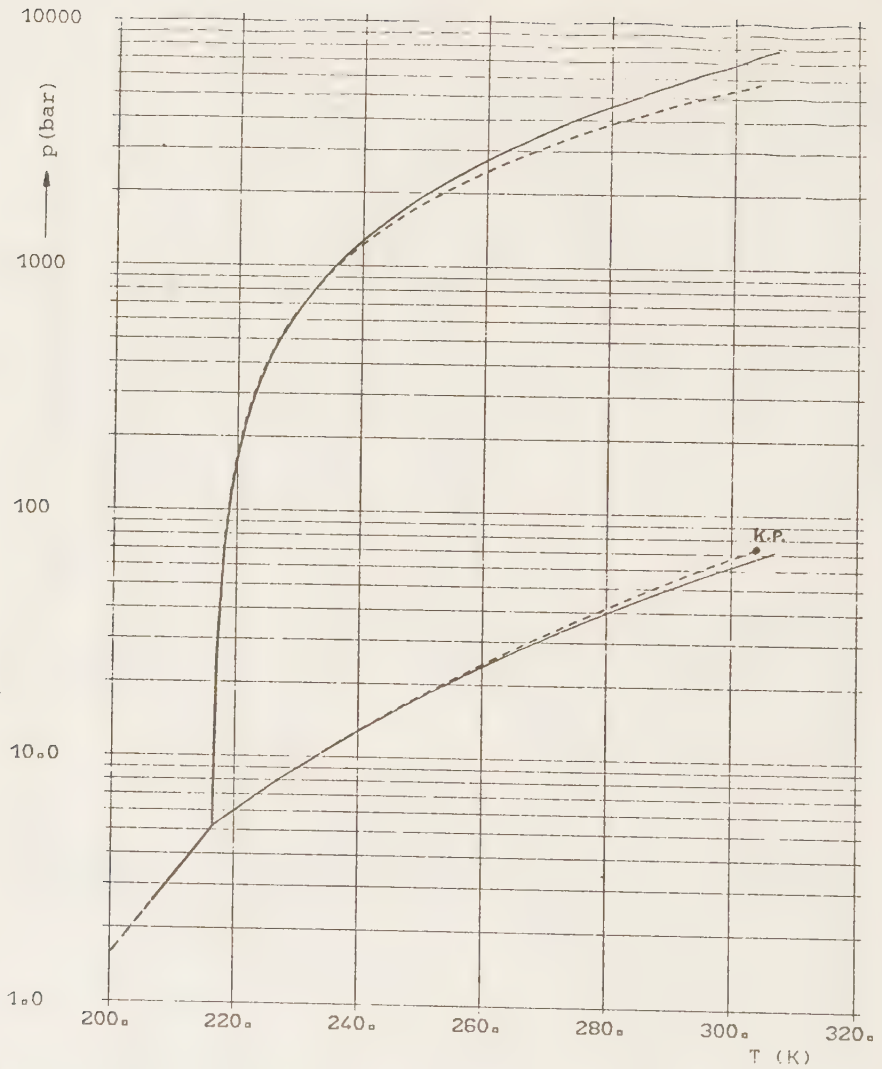


Abb.13. Zustandsdiagramm des Kohlendioxids. Experimentelle Werte (----) nach Cramer⁵¹, berechnete Werte(—) mit Gl.(33).

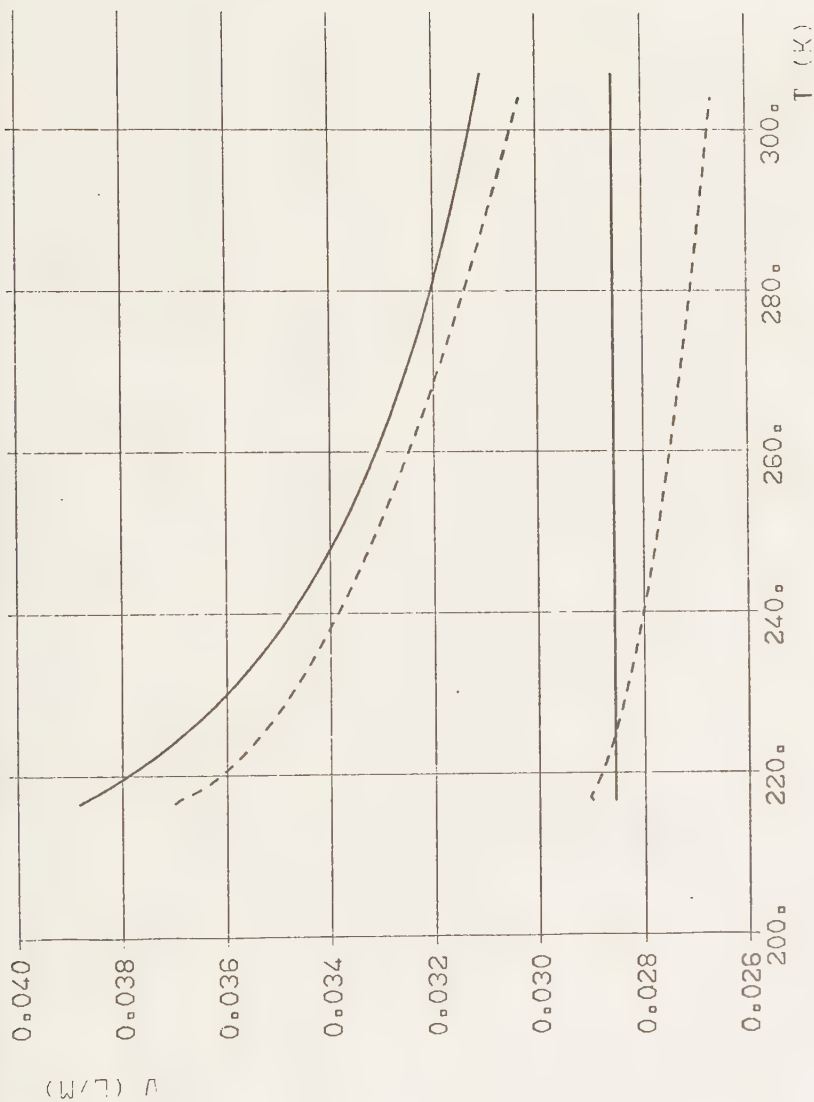


Abb. 14. Schmelzvolumina des Kohlendioxids. Experimentelle Werte (—) nach Cramer⁵¹, berechnete Werte (---) mit Gl. (33).

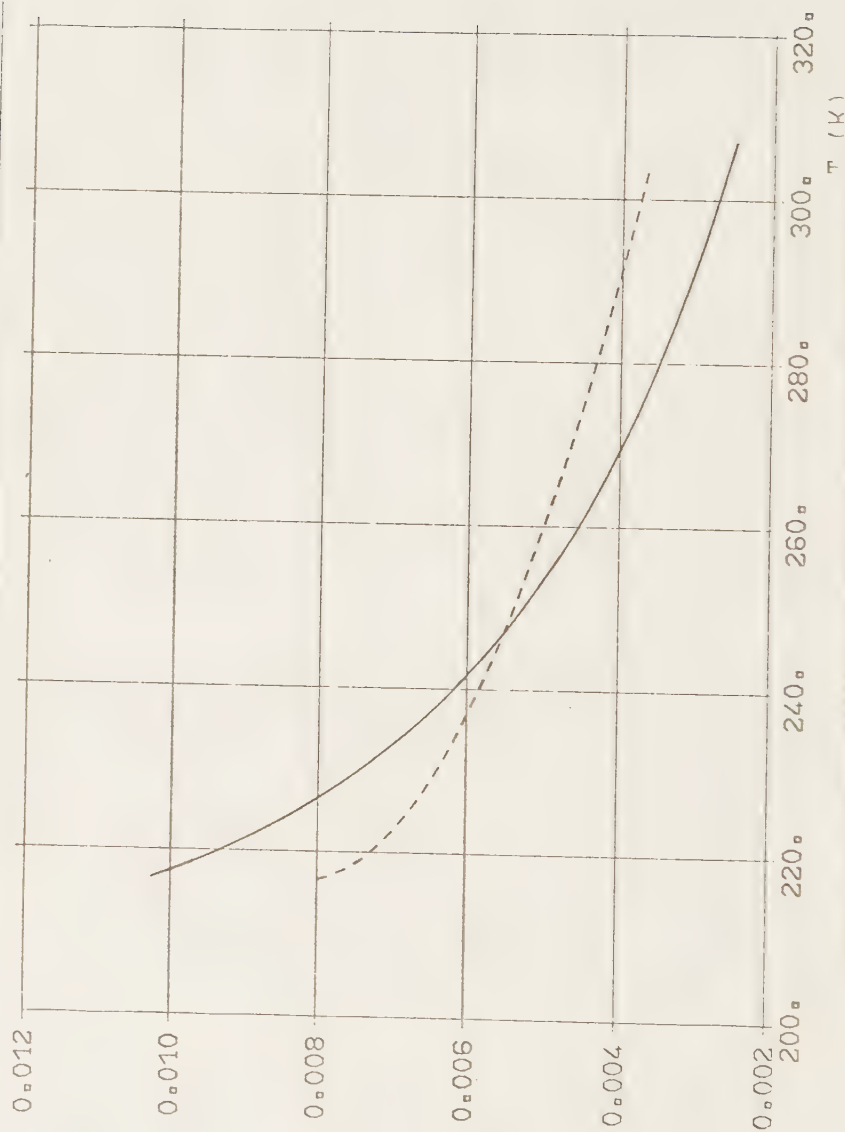


Abb. 15. Volumendifferenz am Schmelzpunkt des Kohlendioxids.
Exp. Werte (---) nach Cramer⁵¹, ber. Werte (—) nach Gl. (33).

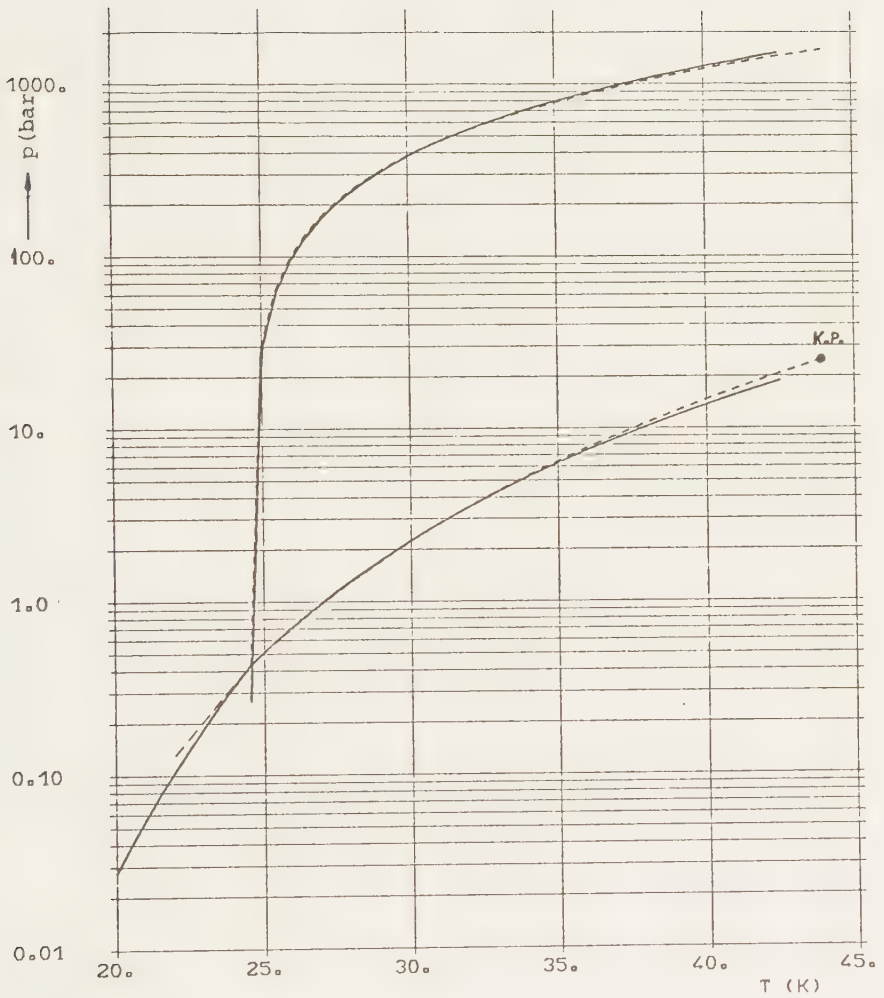


Abb.16. Zustandsdiagramm des Neon. Experimentelle Werte(----) nach Crawford⁴⁰, berechnete Werte nach Gl.(33) (—)

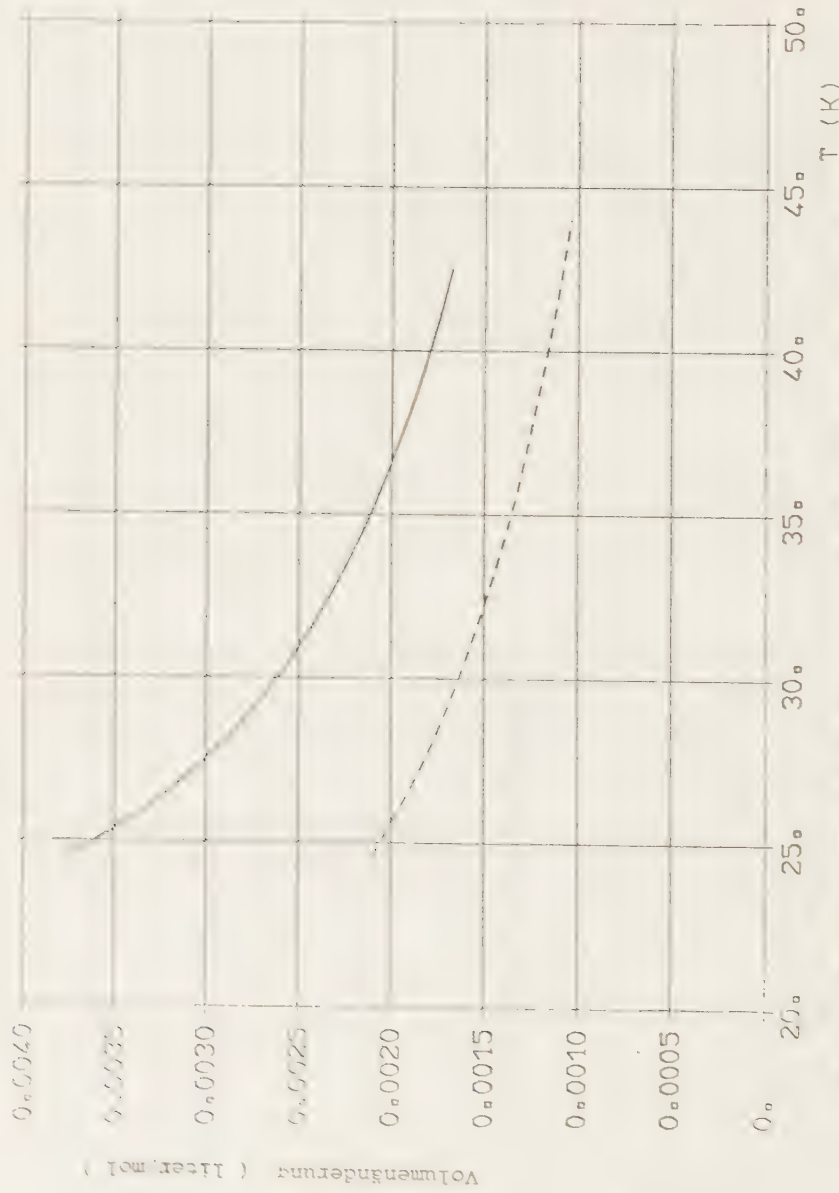


Abb. 17. Volumendifferenz am Schmelzpunkt des Neon. Experimentelle Werte (----) nach Crawford⁴⁰, berechnete Werte nach Gl. (33) (——).

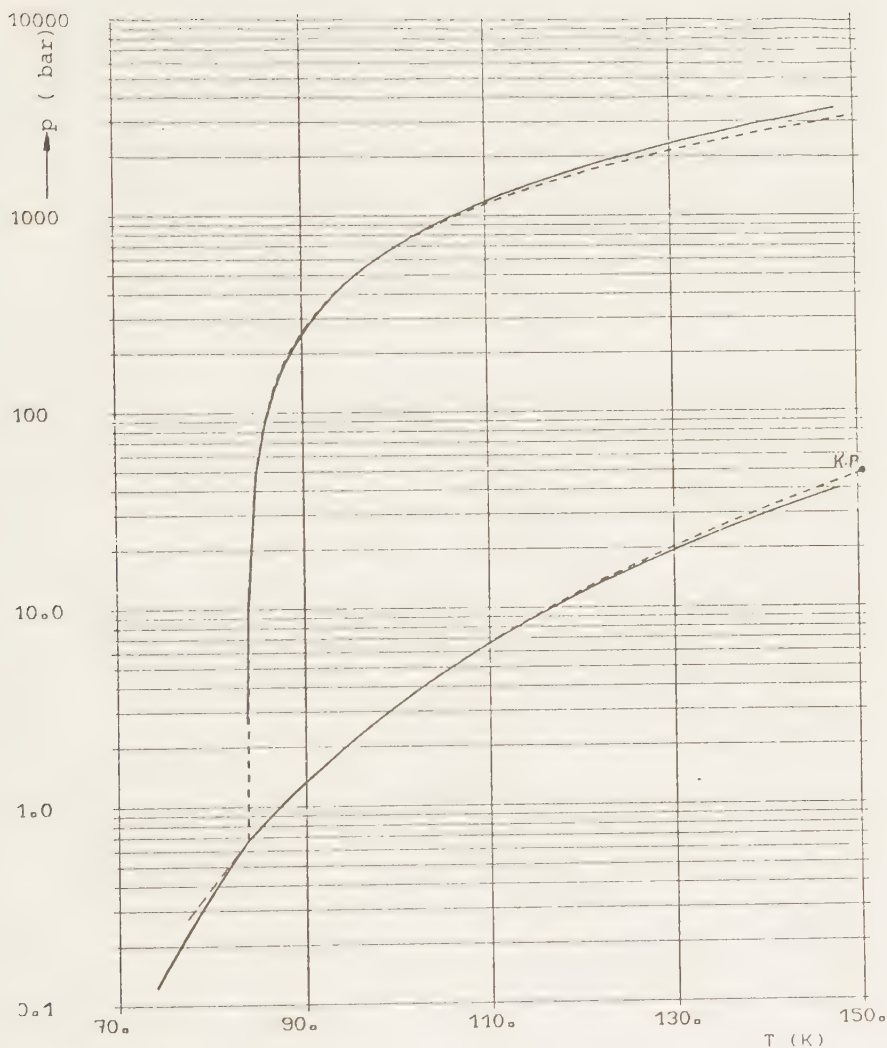


Abb. 18. Zustandsdiagramm des Argon. Experimentelle Werte (----) nach Crawford⁴⁰, berechnete Werte nach Gl. (33) (—).

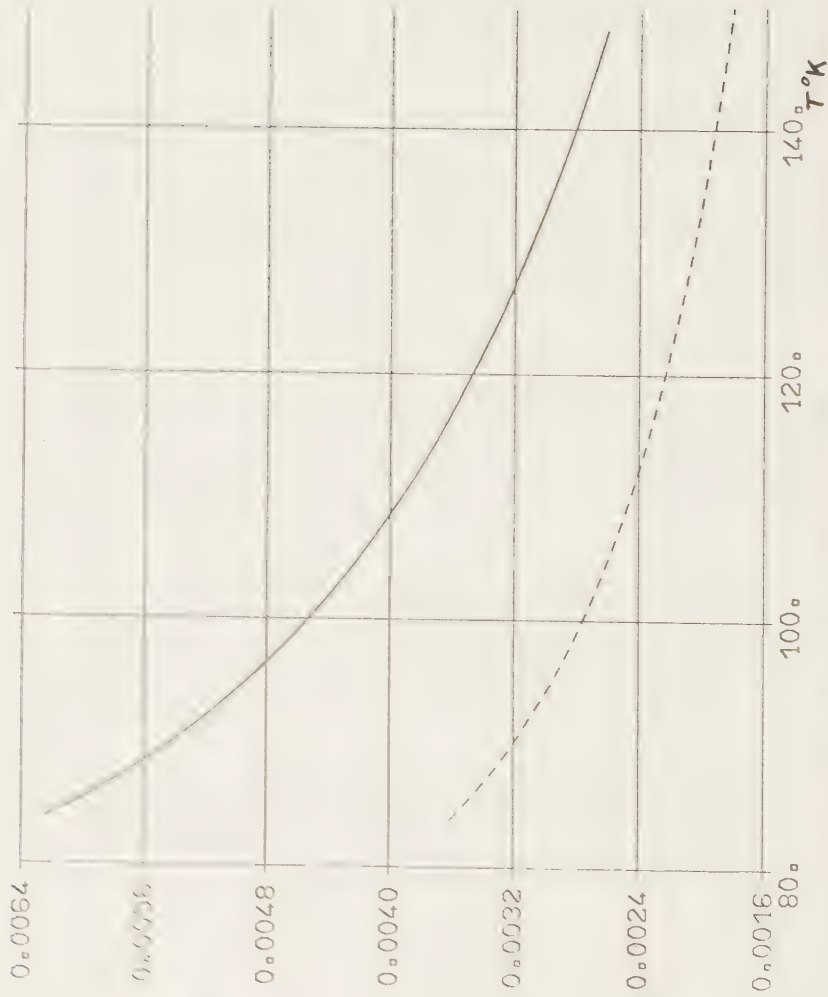


Abb. 19. Volumendifferenz auf der Schmelzkurve des Argon, Experimentelle Werte (----) nach Crawford⁴⁰, berechnete Werte (—) nach Gl. (33).

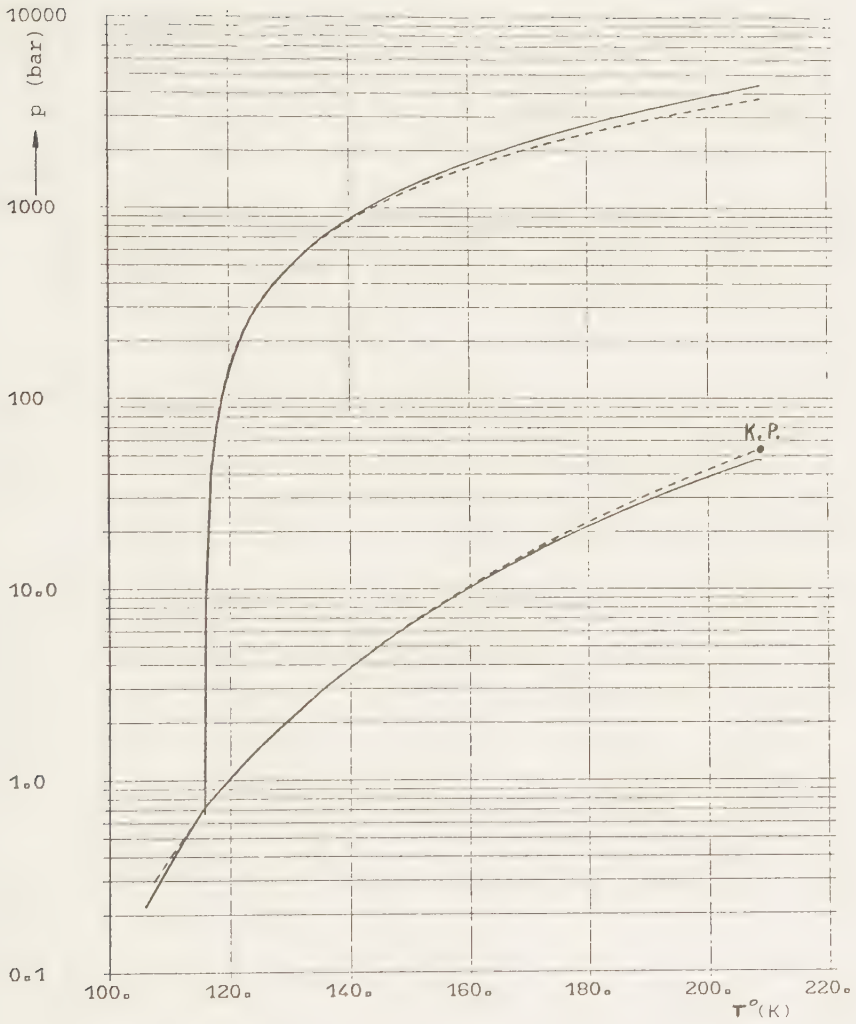


Abb. 2o. Zustandsdiagramm des Krypton. Experimentelle Werte(----) nach Crawford^{4o}, berechnete Werte(—) nach Gl.(33).

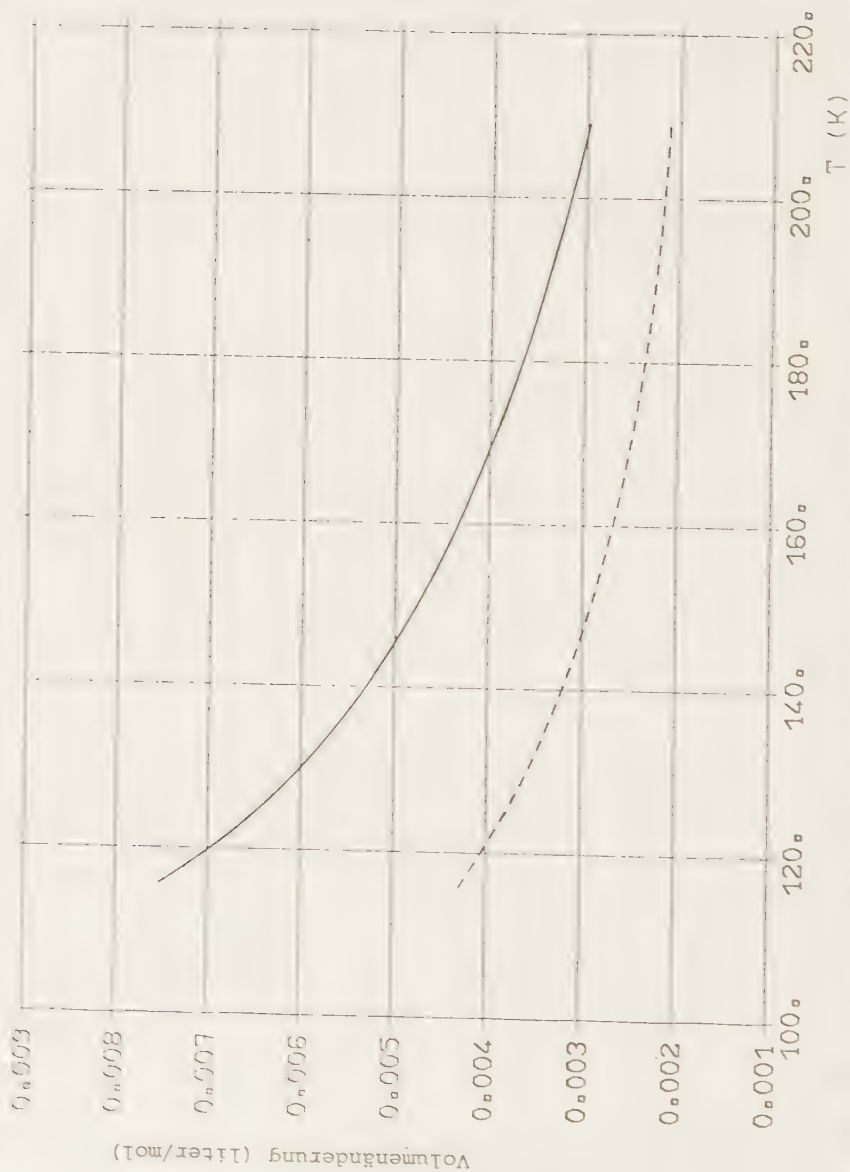


Abb. 21. Volumendifferenz entlang der Schmelzkurve des Krypton. Experimentelle Werte (—) nach Crawford⁴⁰, berechnete Werte (---) nach Gl. (33).

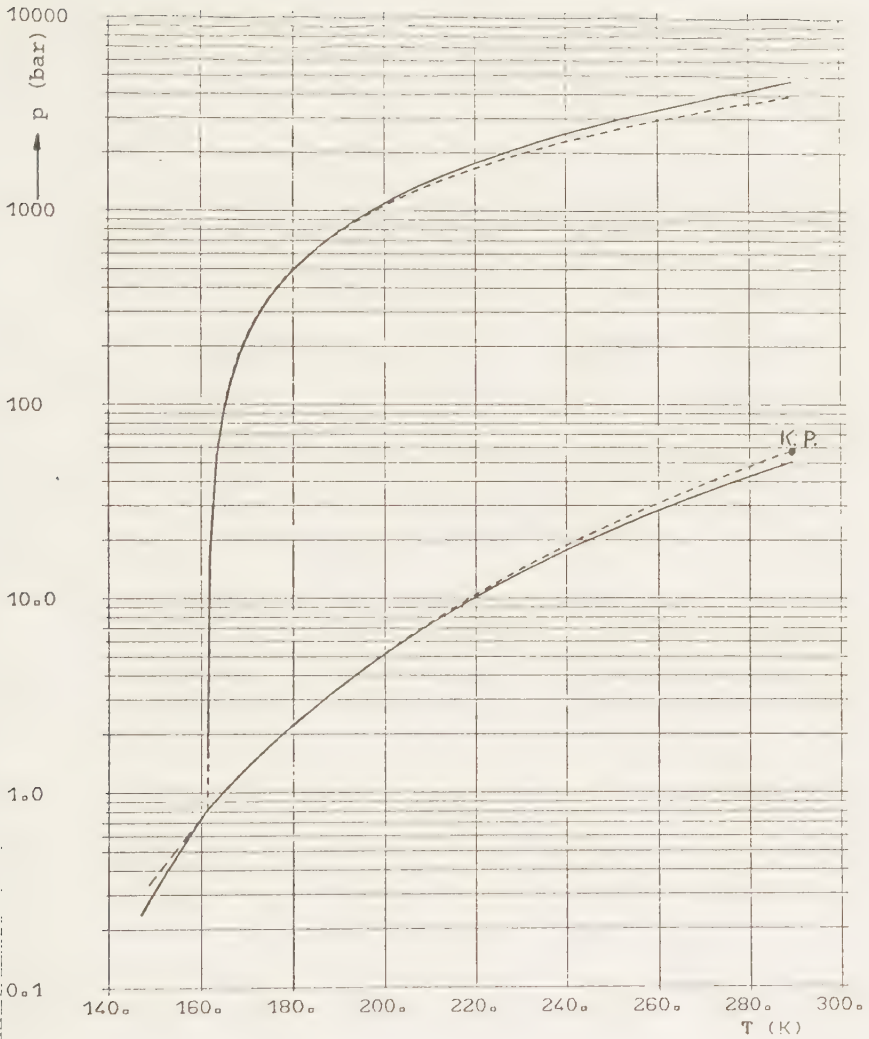


Abb. 22. Zustandsdiagramm des Xenon. Experimentelle Werte (----) nach Crawford⁴⁰, berechnete Werte (—) nach Gl. (33).



Abb. 23. Volumendifferenz entlang der Schmelzkurve vom Xenon. Experimentelle Werte (—) nach Crawford⁴⁰, berechnete Werte (---) nach Gl. (33).

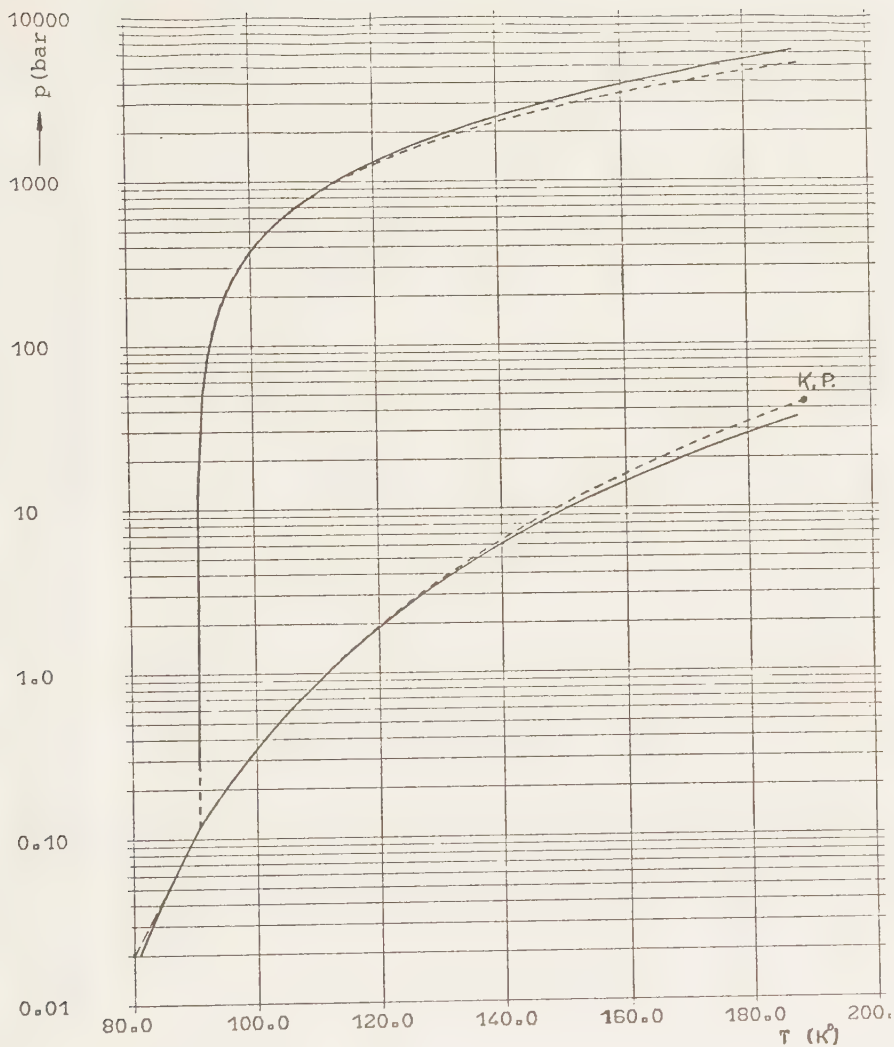


Abb. 24. Zustandsdiagramm des Methan. Experimentelle Werte(----) aus Din⁴⁶, berechnete Werte(—) nach Gl.(33).

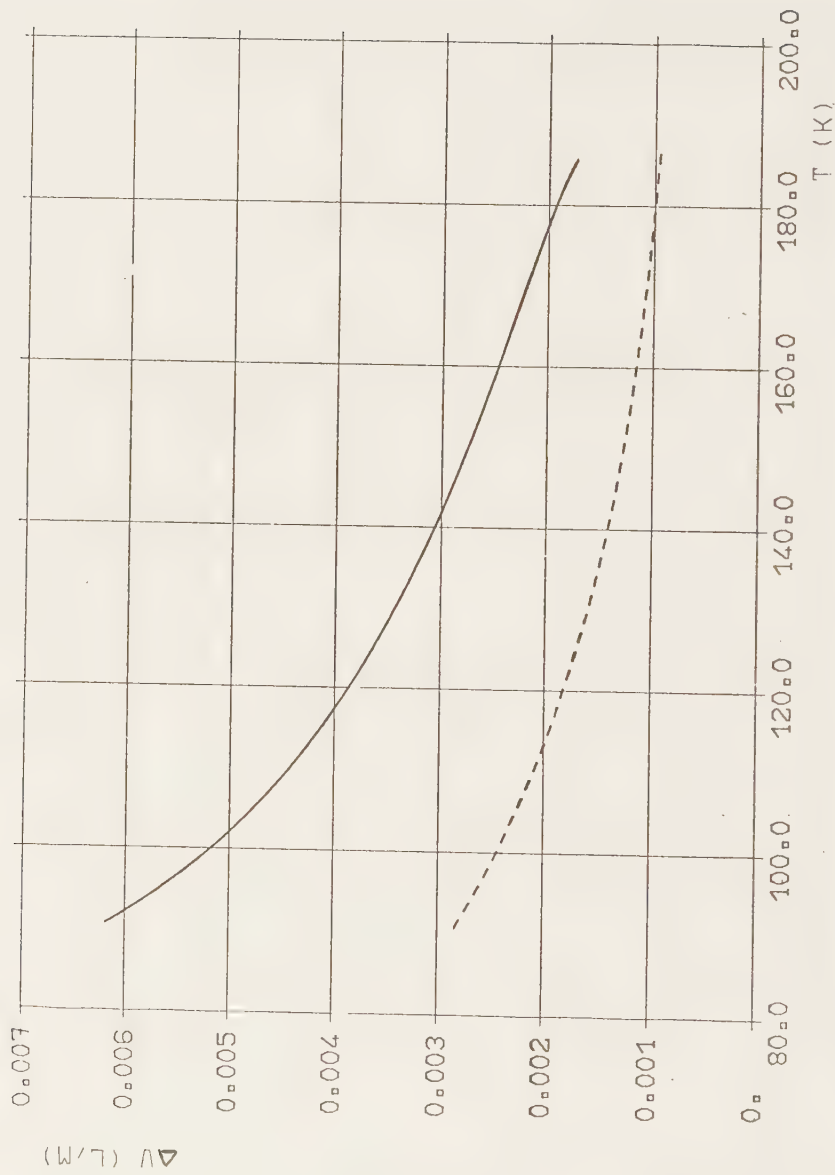


Abb.25. Volumendifferenz entlang der Schmelzkurve des Methan. Experimentelle Werte (—) aus Din⁴⁶, berechnete Werte (---) nach Gl.(33).

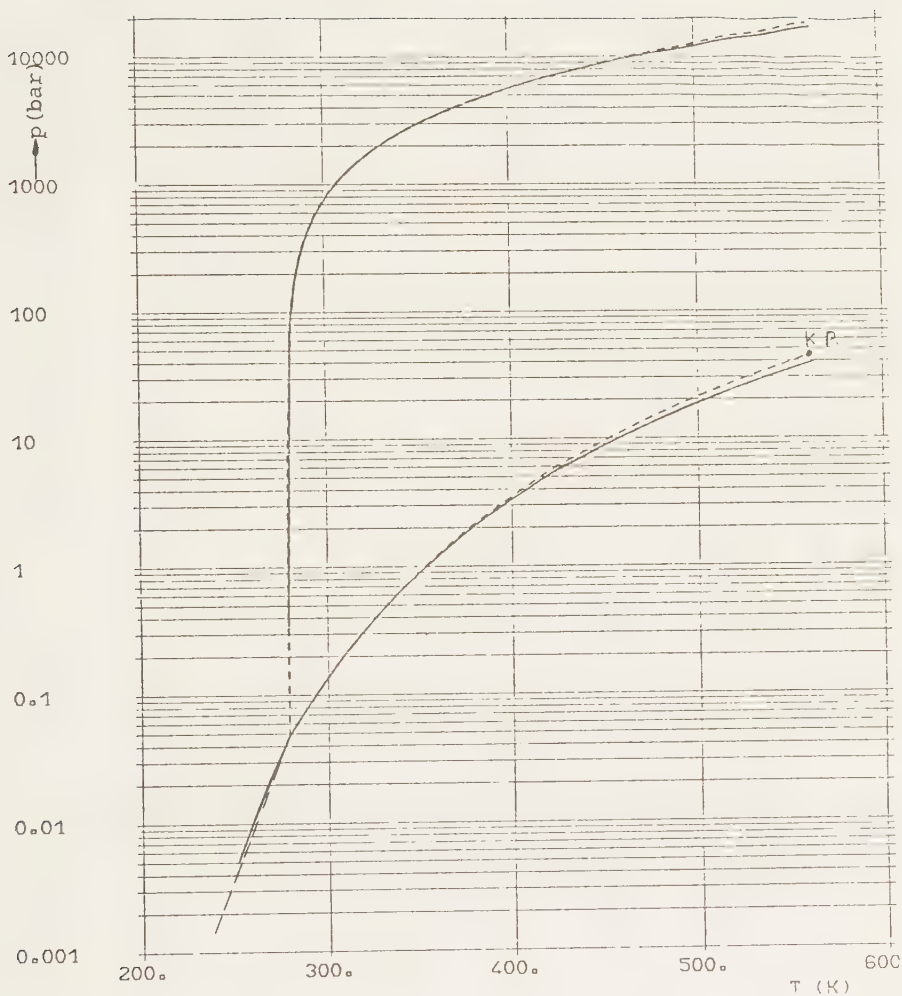


Abb. 26. Zustandsdiagramm des Benzol. Experimentelle Werte(----) aus Landoldt - Börnstein⁵², berechnete Werte (—) nach Gl.(33).

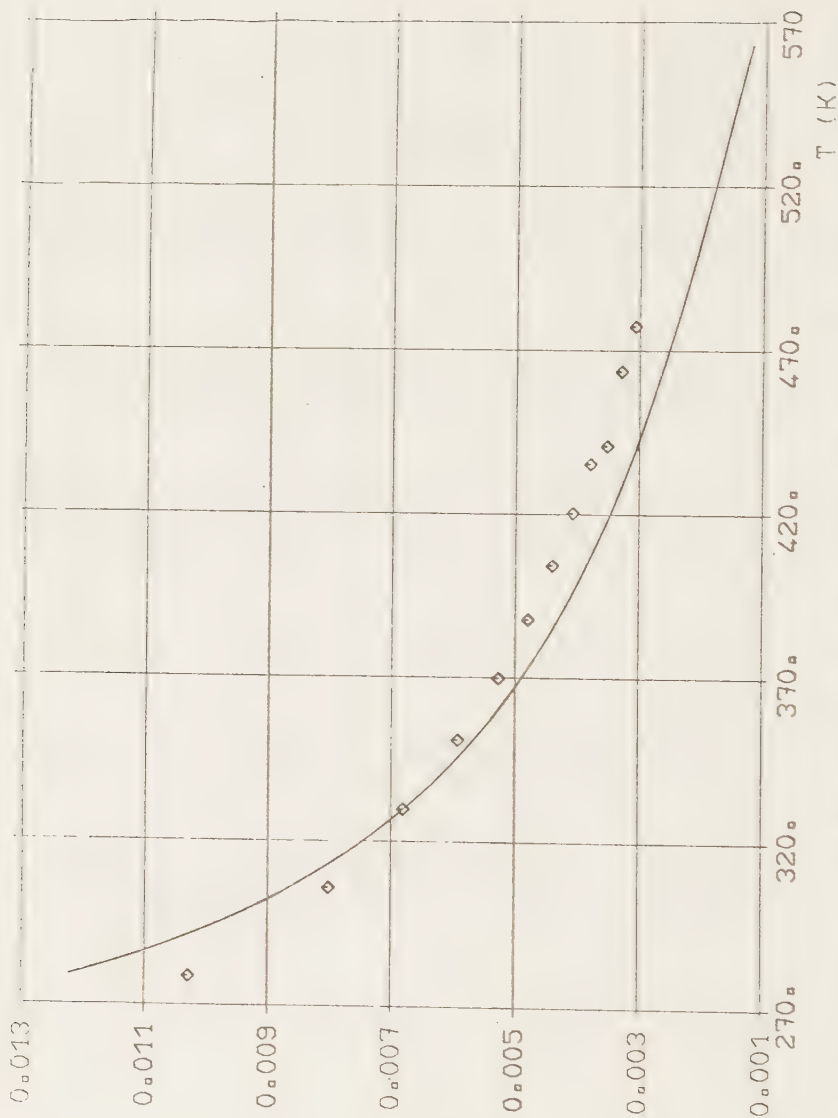


Abb. 27. Volumendifferenz entlang der Schmelzkurve des Benzols. Experimentelle Werte (---) aus Landoldt - Börnstein⁵², berechnete Werte nach Gl. (33).

III,3 Untersuchung des relativen Beitrags vom "Schmelzterm".

Am Beispiel des Argons wurde unter Verwendung der Parameter in Tab. 9 geprüft, wie sich die absoluten Beträge des 2. und 3. Terms der Gl.(33) relativ zueinander verhalten. Das Ergebnis steht in Tab. 10. Man erkennt, daß der Beitrag des dritten Terms bei $V = 0.027$ nur wenig mehr als 1% von dem des

Volumen (liter)	Term 2	Term 3	2. Terms ausmacht und erst bei $V = 0.0253$ in die Größenordnung des zweiten Terms gelangt.
0.030	1141.7	0.49238	Wenn man berücksichtigt, daß
0.029	1203.3	1.34898	bei dem vorliegenden Modell das
0.028	1270.1	4.533	Volumen der dichtesten Kugel-
0.027	1342.8	20.735	packung V_0 durch $b = 0.0243$ l
0.026	1422.2	159.70	gegeben ist, sagen die Werte
0.0255	1464.7	621.51	der Tab.10 aus, daß die zu-
0.0254	1473.4	849.9	sätzlich angenommenen Kräfte
0.0253	1482.2	1182.5	einsetzen, wenn das freie Vo-
0.0252	1491.1	1677.3	lumen der Teilchen etwa 10% des
0.0250	1509.1	3610.5	Volumens der dichtesten Kugel-

Tab.10: Term 2 ($\frac{a}{V^2}$) und
Term 3 ($\frac{c}{(V-0.0243)^6}$) in Gl.33
für Argon als Funktion von V.

Nach Gl.(33) beträgt für Argon am Tripelpunkt das Volumen der festen Phase $V_s = 0.0247$ l und das der flüssigen Phase $V_{ls} = 0.0283$ l. Aus Tab.10 folgt, daß im Bereich des

Flüssigkeitsvolumens der dritte Term der Gl.(33) noch vernachlässigbar ist. Das bedeutet ferner, daß Gl.(33) in guter Näherung in die Redlich-Kwong-Gleichung übergeht, wenn sie nur auf Siedegleichgewichte angewendet wird.

III,4 Anwendungsgrenzen der vereinfachten Zustandsgleichung.

Die obigen Rechenergebnisse zeigen, daß Gl.(33) in allen behandelten Fällen in der Lage ist, die Schmelzdruckkurven befriedigend zu beschreiben und daß ihre Schwäche in der Darstellung des Volumensprungs ΔV liegt. Dabei stellen sich die Abweichungen schon am Tripelpunkt und nicht erst bei höheren Schmelzdrucken ein. Der Tripelpunkt ist von besonderer technischer Bedeutung, weil er praktisch mit dem Schmelzpunkt unter Normaldruck identisch ist. Deswegen konzentrierten sich die Rechnungen an weiteren Substanzen allein auf den Tripelpunkt, zumal sehr wenig vermessene Schmelzdruckkurven vorliegen.

In Tab.11 sind in der ersten Spalte die Substanzen angegeben, für die mit Hilfe von Gl.(33) Rechnungen am Tripelpunkt mit Anpassungsdaten aus Schinke⁵³ vorgenommen wurden⁺. Die folgenden Spalten enthalten die experimentellen Tripelpunktsdaten, die experimentellen und berechneten Schmelzvolumina und die verwendeten Parameter der Zustandsgleichung. Für die Substanzen, bei denen Angaben über berechnete Größen fehlen, hat die Rechnung zu keiner Lösung geführt. Es sind dies die Fälle, in denen der Tripelpunktssdruck kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ bar ist.

Man erkennt, daß außer bei Cyclohexan die berechneten Flüssigkeitsvolumina und damit die Volumensprünge ΔV häufig zu klein ausfallen. Dies ist besonders bei kleinen Tripelpunktssdrucken der Fall, während umgekehrt bei den vorher berechneten Gasen, die alle relativ hohe Tripelpunktssdrucke aufweisen (siehe Abb. 16 bis 27), die Volumensprünge zu groß erhalten werden.

Die Tab.11 legt den Schluß nahe, daß Gl.(33) allgemein die Eigenschaft hat, je nach dem Wert des Tripelpunktssdrucks folgende Abweichungen in den Volumensprüngen beim Schmelzen zu liefern:

$P_{\text{trip}} > 0.1 \text{ bar:}$	ΔV zu groß
$P_{\text{trip}} \approx 0.01 \text{ bar:}$	ΔV richtig
$P_{\text{trip}} < 0.01 \text{ bar:}$	ΔV zu klein
$P_{\text{trip}} < 10^{-4} \text{ bar:}$	$\Delta V \leq 0$, Divergenz.

Zur Bestätigung dieses Zusammenhangs wurden die Parameter eines angenommenen Stoffes mit $V_g = 0.100 \text{ liter}$ und $T_{\text{trip}} = 250^\circ \text{K}$

⁺ Die Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit G.Schmidt durchgeführt.

Tab. 11 : Vergleich der experimentellen und der nach Gl.(33) berechneten Schmelzvolumina einiger organischer Substanzen sowie die resultierenden Parameter der Gl.(33) am Tripelpunkt.

Substanz	T _{trip} (°Kelvin)	P _{trip} (bar)	V _s (cm ³)		V _{ls} (cm ³)		a	c · 10 ¹¹	b ³ (cm ³)
			exp.	ber.	exp.	ber.			
Cyclohexan	279.8	5.3E-2	100.9	99.6	106.2	116.5	34.33	9.398	99.45
Benzol	278.7	4.6E-2	77.0	76.0	87.3	88.2	27.22	3.216	75.87
Fluorbenzol	231.1	1.5E-3	77.7	76.7	87.7	85.2	30.31	2.523	76.53
Chlorbenzol	228.2	8.8E-5	89.3	-	95.6	-	-	-	-
Brombenzol	242.6	9.8E-5	92.9	-	100.3	-	-	-	-
Jodbenzol	241.4	5.6E-5	99.0	-	106.9	-	-	-	-
m - Xylol	226.2	1.8E-8	104.5	-	114.5	-	-	-	-
o - Xylol	246.2	2.1E-4	107.2	105.8	115.8	115.9	50.27	12.845	105.59
p - Xylol	286.4	5.8E-3	100.3	99.0	122.5	111.7	43.34	11.664	98.79
o - Kresol	303.2	7.5E-4	94.8	93.5	127.8	103.3	51.28	8.770	93.38
m - Kresol	285.2	4.9E-5	97.2	-	103.8	-	-	-	-
p - Kresol	309.2	3.6E-4	94.6	93.4	105.8	102.4	55.04	8.674	93.18
o - Nitroanilin	344.7	1.8E-4	106.1	-	118.9	-	-	-	-
m - Nitroanilin	385.0	8.9E-4	100.1	98.8	114.0	109.0	68.86	14.610	98.60
Resorcin	383.2	1.4E-3	84.9	83.8	93.4	92.7	56.98	6.429	83.63
Hydrochinon	446.2	2.6E-2	82.6	81.5	93.7	93.0	51.37	7.073	81.36
p - Nitroanilin	420.7	1.1E-3	101.0	99.7	115.1	110.2	75.06	16.760	99.48

an veränderte Tripelpunktstrucke angepaßt. Man findet die Ergebnisse der Tab. 12 . Weitere solche Rechnungen zeigen allerdings, daß auch die Tripelpunktstemperatur

P_{trip} (bar)	ΔV (ml)
0.1024	13.0
0.0512	10.0
0.0256	7.7
0.0128	5.2
0.0064	1.8
0.0032	Divergenz

und das Molvolumen des festen Stoffes eine Rolle spielen; aber die Tendenz ist deutlich vorhanden, daß ΔV mit sinkendem Tripelpunktstruck abnimmt. Damit ist gezeigt, daß Meßfehler im Tripelpunktstruck die Ursache für eine ungenaue Darstellung des Volumensprungs ΔV sein könnten.

Das Ergebnis der Tab. 12 weist auf die Möglichkeit hin, den experimentellen Wert des Tripelpunktstruckes einer Substanz so abzuändern, daß Gl. (33) den experimentell gefundenen Volumensprung ΔV liefert.

Tab.12: Nach Gl. (33) berechneter Volumensprung am Schmelzpunkt als Funktion des angenommenen Tripelpunktstrucks.

IV Berechnung von binären Schmelzgleichgewichten.

Nachdem die Zustandsgleichung Gl. (33) nur noch einen zusätzlichen Parameter c enthält, besteht Aussicht, diese Gleichung auf Gemische anwenden und somit neben Verdampfungsgleichgewichten auch Schmelzgleichgewichte und Sublimationsgleichgewichte in Mischphasen berechnen zu können. Dazu muß für den Parameter c eine Mischungsregel eingeführt werden. Wenn Gl. (33) für n Mole geschrieben wird, ergibt sich

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a \cdot n^2}{V(V + nb)} - \frac{C \cdot n^6}{(V - \beta nb)^6} \quad (34)$$

Bei Anwendung von Gl. (34) auf ein Gemisch mit den Komponenten i muß gelten: $n = \sum n_i$. Dann liegt es nahe, Gl. (34) in der folgenden Form zu schreiben:

$$p = \frac{\sum n_i R \cdot T}{V - \sum n_i b_i} - \frac{(\sum n_i \sqrt{a_i})^2}{V(V + \sum n_i b_i)} - \frac{(\sum c_i^{1/6} n_i)^6}{(V - \beta \sum n_i b_i)^6} \quad (35)$$

woraus die Mischungsregeln folgen:

$$\bar{b} = \sum_i n_i b_i, \quad \bar{a} = (\sum_i n_i \sqrt{a_i})^2 \quad \text{und} \quad \bar{c} = (\sum_i n_i c_i^{1/6})^6 \quad (36)$$

Um spezifische Wechselwirkungsparameter einzuführen, wurden die Mischungsregeln Gl. (36) in folgender Weise abgewandelt, wobei wieder auf ein Mol bezogen wird und deswegen die Molmengen n_i durch die Molkonzentrationen x_i ersetzt werden können:

$$\bar{b} = \sum_i x_i b_i, \quad \bar{a} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{und} \quad \bar{c} = (\sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij})^3$$

mit $a_{ij} = (1 - \theta_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$ und $c_{ij} = (1 - \gamma_{ij})^6 \sqrt[6]{c_i c_j}$ (37)

Hier bedeutet θ_{ij} einen Wechselwirkungsparameter, wie er auch schon von Joffe und Zudkevitch⁷ in der RK-Gleichung verwendet wurde. γ_{ij} stellt einen entsprechenden Wechselwirkungsparameter für den Parameter c dar.

Für $\theta_{ij} = 0$ und $\gamma_{ij} = 0$ werden die Mischungsregeln Gl. (36) und Gl. (37) identisch.

Die Berechnung von binären Schmelzgleichgewichten kann nun analog zu den Siedegleichgewichten wie in Abb. 1 auf Seite 2 erfolgen. p_{oi} und p_{oj} müssen dann als Schmelzdrucke gedeutet werden. Das unterhalb des Schmelzdiagramms bei tieferen Drucken gelegene Siedediagramm braucht dabei nicht berücksichtigt zu werden, da die Zustandsgleichung es erlaubt, die Integration durch das Zweiphasengebiet des Siede- oder Sublimationsgleichgewichts hindurchzuführen. Folglich ergibt sich wieder Gl. (2) mit dem Unterschied, daß sich y_i auf die flüssige und x_i auf die feste Phase beziehen.

Die Auswertung der rechten Seite von Gl. (2) mit Hilfe der Zustandsgleichung Gl. (33) und den Mischungsregeln Gl. (37) führt auf den Ausdruck:

$$-\ln \frac{y_i}{x_i} = \ln \frac{V' - b_i'}{V'' - b_i''} + b_i \left(\frac{1}{V'' - b_i''} - \frac{1}{V' - b_i'} \right) + \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{2b_i'}{V' - b_i'} x_j a_{ij} - \frac{a_i' b_i'}{V_i'^2} \right) \ln \frac{V' - b_i'}{V_i'} - \right.$$

$$-\left(2b''\sum_j y_j a_{ij} - \frac{a''b_i}{b''^2}\right) \ln \frac{V''+b''}{V''} + b_i \left(\frac{a'}{b'(V'+b')} - \frac{a''}{b''(V''+b'')} \right) \Big] -$$

$$\frac{6 \cdot C''^{\frac{2}{3}} \cdot \sum_j y_j c_{ij}}{5RT(V''-\beta b'')^5} - \frac{6 C'^{\frac{2}{3}} \sum_j x_j c_{ij}}{5RT(V'-\beta b')^5} + \frac{\beta b_i}{RT} \left(\frac{C''}{(V''-\beta b'')^6} - \frac{C'}{(V'-\beta b')^6} \right)$$

(Index ' bzw. '' für die feste bzw. flüssige Mischphase) (38)

Gl.(38) gestattet es, aus Druck, Temperatur und Startwerten für die Konzentrationen verbesserte K-Faktoren $K_i = y_i/x_i$ zu berechnen. Damit kann nach Vorgabe der Parameter der Zustandsgleichung und des Drucks die Berechnung des Schmelzgleichgewichts in folgender Weise erfolgen:

- 1) Annahme einer Flüssigkeitskonzentration y_i
- 2) Aufstellung von Schätzwerten für die Temperatur T und für die Konzentrationen x_i in der festen Phase.
- 3) Berechnung verbesserter K-Faktoren $K_i = y_i/x_i$ aus Gl.(38).
- 4) Berechnung neuer x_i aus der Beziehung $x_i = y_i/K_i$.
- 5) Wiederholung der Schritte 3) und 4) mit nach Newton systematisch veränderter Temperatur solange, bis sich $\sum_i x_i = 1$ ergibt.

Die Rechnungen wurden mit Gl.(33) an den Systemen Benzol-Cyclohexan und o-Xylol - p-Xylol ausgeführt. Die Parameter wurden der Tab.11 entnommen, wobei zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit von a und c die Größen α_i aus Gl.(31) wie in der RK-Gleichung mit $\alpha_i = -0.5$ angenommen und die ζ_i an die Schmelzwärmen der betreffenden reinen Substanzen am Tripelpunkt angepaßt wurden. Die Zahlenwerte sind in Tab.13 angegeben.

Substanz	exper. Schmelzwärme		ber. Parameter ζ
Benzol	9968	Joule	0.2116
Cyclohexan	2679	"	1.1508
o-Xylol	13779	"	-0.9123
p-Xylol	17023	"	-0.7971

Tab.13 : Berechnete Parameter ζ_i aus Gl.(31) durch Anpassung an experimentelle Schmelzwärmen aus Berghoff⁵⁴, unter Verwendung von Gl.(40).

Die für die Anpassung von χ_i verwendete Gleichung ergibt sich aus der Zustandsgleichung Gl.(33) sowie der allgemeinen thermodynamischen Beziehung

$$\frac{\partial u}{\partial v} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (39)$$

und lautet:

$$\Delta H = (1-\alpha) a \int_{v_s}^{v_L} \frac{dv}{v(v+b)} + (1-\beta) c \int_{v_s}^{v_L} \frac{dv}{(v-\beta b)^6} + p_{ss} (v_L - v_s) \quad (40)$$

Das Berechnungsergebnis für das System Benzol - Cyclohexan ist in Abb.28 dargestellt und mit Meßwerten verglichen. Dabei wurde $\theta = 0$ und als Ergebnis einer Anpassung an die Meßwerte $\gamma = 0.15$ gesetzt. Das Ergebnis, das man nach dem Verfahren der regulären Lösungen erhält, liefert praktisch den gleichen Kurvenverlauf. ⁵⁵ Dazu wurden die notwendigen Parameter einer Arbeit von Cavett ²⁴ entnommen. Das System wurde auch von Gmehling unter der Annahme reiner fester Phasen mit der UNIFAC-Methode berechnet. Diese Rechnung lieferte das Eutektikum bei $T = 225^\circ\text{K}$ mit einer Benzolkonzentration von 26.6 %.

Die letztgenannten Verfahren gehen jedoch von reinen festen Phasen aus und beschränken sich daher auf die Berechnung der Liquiduskurven.

Zahlenwerte für die nach Gl.(33) berechneten Konzentrationen x_i des Benzols in den beiden Solidus-Ästen können der Tab.14 entnommen werden:

T ($^\circ\text{K}$)	x_i in benzolreicher Phase	x_i in benzol- armer Phase
270	0.9979	0.038
260	0.9965	0.090
250	0.9952	0.140
240	0.9952	0.180

Tab.14 Nach Gl.(33) berechnete Benzolkonzentrationen x_i in den festen Phasen des Systems Benzol-Cyclohexan.

Tab.14 zeigt, daß die Löslichkeit von Benzol in festem Cyclohexan wesentlich höher ist als die Löslichkeit von Cyclohexan in

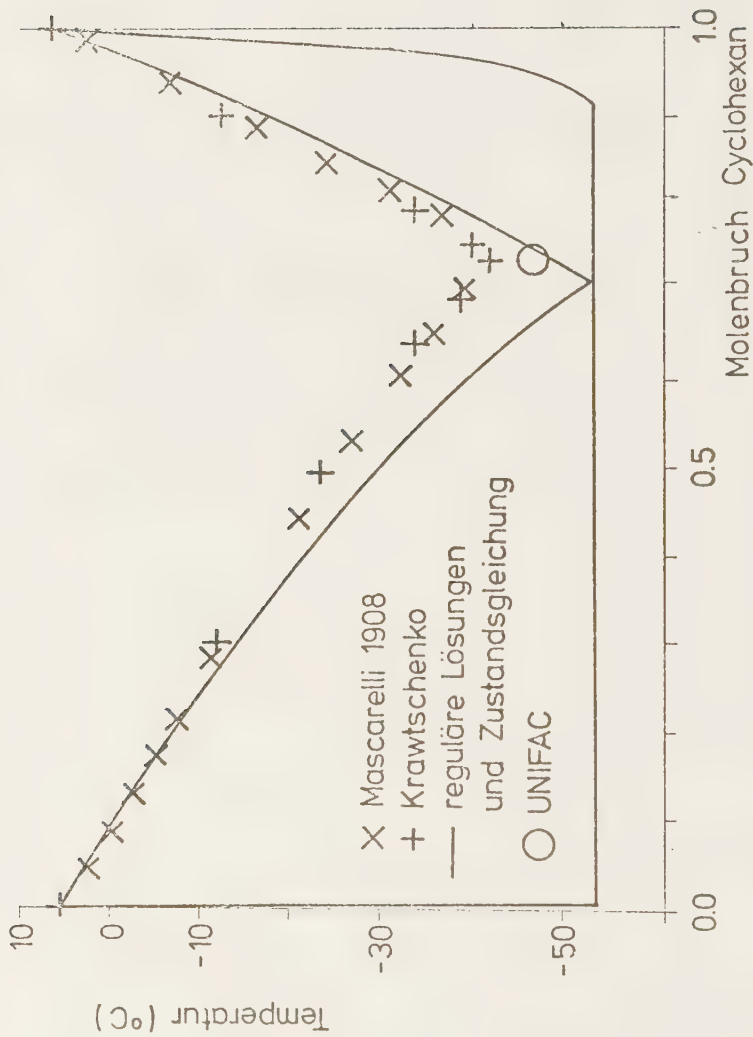


Abb. 28 : Schmelzgleichgewicht des Systems Benzol - Cyclohexan bei Normaldruck. Experimentelle Werte nach Mascarelli⁵⁶ und Krawtschenko⁵⁷, berechnete Werte nach der Theorie der regulären Lösungen²² (nur die Liquidus-Kurve) und mit Gl.(33).

in festem Benzol. Für dieses Rechenergebnis liegen keine experimentellen Vergleichswerte vor.

Es sei noch angemerkt, daß sich für $\gamma = 0$ ein eutektisches Schmelzdiagramm mit ausgeprägter Mischkristallbildung ergibt; die Temperatur des Eutektikums liegt dann bei 275°K . Die stufenweise Vergrößerung von γ bewirkt im wesentlichen ein Absinken der Temperatur, weniger eine Änderung der Konzentration des Eutektikums, sowie eine abnehmende gegenseitige Löslichkeit in den festen Phasen. Wenn γ den Wert 0.1 überschritten hat, wird die Liquiduslinie kaum noch durch γ beeinflusst, jedoch nimmt die Löslichkeit der festen Phasen weiter ab.

Das bedeutet, daß die Liquiduslinie eines Systems mit vernachlässigbarer Mischkristallbildung berechnet werden kann, ohne daß weitere Information über das binäre Schmelzgleichgewicht benötigt wird.

In Abb. 29 ist das entsprechende Rechenergebnis für die Liquiduskurve mit $\gamma = 0.2$ am System o-Xylol - p-Xylol dargestellt und ebenfalls mit Meßwerten sowie Ergebnissen aus der Theorie der regulären Lösungen verglichen. Hier liefert die Rechnung für die Soliduslinie bei der Temperatur des Eutektikums nach Gl.(33) eine Löslichkeit von 0.25% p-Xylol in festem o-Xylol und von 0.02% o-Xylol in festem p-Xylol.

Als Ursache für die auftretenden Abweichungen zwischen den nach Gl.(33) berechneten und experimentellen Werten kommt einerseits die Annahme von $\alpha_1 = -0.5$ und $\theta = 0$ in Frage. Diese Parameter könnten durch Anpassung an das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht genauer bestimmt werden. Andererseits weisen die unterschiedlichen Meßdaten auf Meßfehler hin.

Ferner wurde das System Benzol - Cyclohexan mit veränderten Parametern der reinen Komponenten berechnet, und zwar wurden die Tripelpunktsdrucke, an die angepaßt wurde, so verändert, daß die experimentellen Schmelzvolumina V_s und V_{ls} exakt wiedergegeben wurden. Ein optimal gewählter γ -Wert von $\gamma = 0.3$ führte dann zu einem Eutektikum bei $T = -33^{\circ}\text{C}$ mit einer Benzolkonzentration von 21%. Der experimentelle Wert des Eutektikums liegt etwa in der Mitte zwischen den Rechenergebnissen, die einerseits mit und andererseits ohne Volumen Anpassung erhalten wurden.

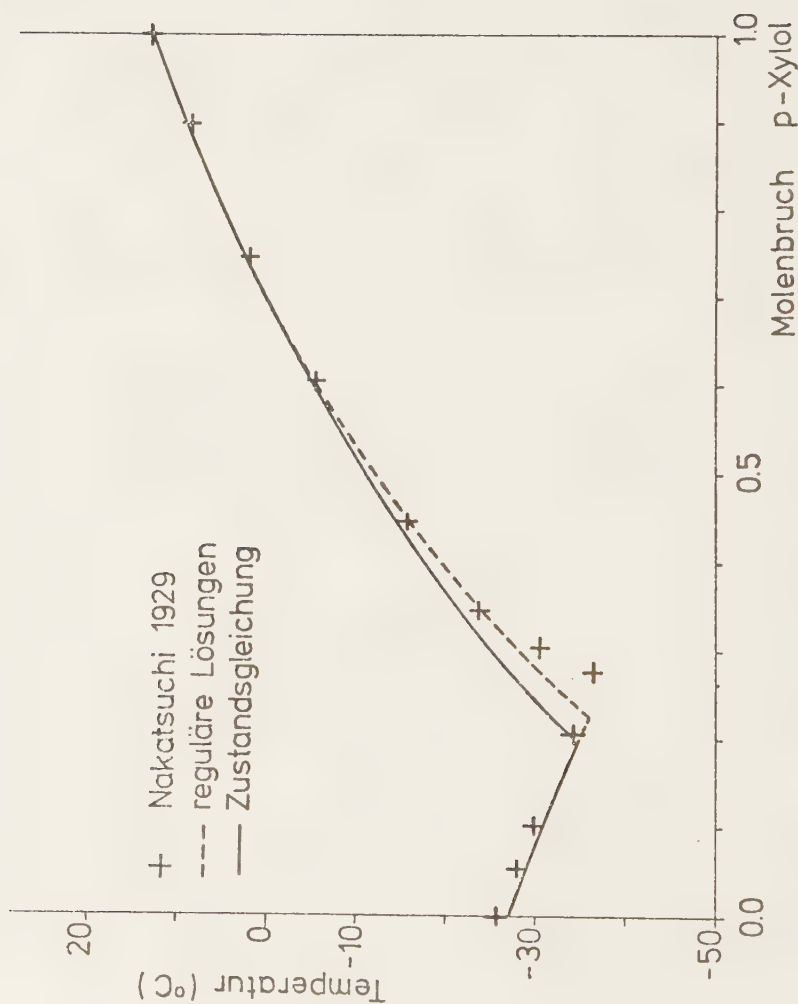


Abb. 29: Schmelzgleichgewicht des Systems o-Xylol - p-Xylol bei Normaldruck. Experimentelle Werte nach Nakatsuchi 58, berechnete Werte nach der Theorie der regulären Lösungen²² und mit Gl. (33).

V Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden mehrere Zustandsgleichungen vorgeschlagen. In Abschnitt II wurden zwei Zustandsgleichungen mit sieben Parametern behandelt; sie gestatten eine relativ genaue Beschreibung sowohl der Gleichgewichtsdrucke als auch der dazugehörigen Molvolumina, sind aber auf einen kleinen Temperaturbereich beschränkt und benötigen für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit weitere Parameter. Durch Verwendung von Gl. (25), die einen druckabhängigen Parameter b berücksichtigt, erzielt man eine bessere Kompressibilität der festen Phase, aber die Gleichung ist dann so schwer zu handhaben, daß sie für praktische Zwecke nicht in Frage kommen dürfte.

In Abschnitt III werden dann Gleichungen mit nur drei Parametern eingeführt, von denen zwei temperaturabhängig sind. Hier wird Gl. (33) der Vorzug gegeben, und zwar auch gegenüber Gl. (21), weil es für die Anwendung einer Zustandsgleichung auf Gemische in erster Linie wichtig ist, daß die Anzahl der Parameter gering ist.

Die Berechnung von Zustandsdiagrammen mit Gl. (33) an den gewählten Substanzen konnte mit geringem Rechenaufwand und ohne Konvergenzschwierigkeiten durchgeführt werden. Dabei wurden die Dampfdrucke vom Tripelpunkt bis hin zum kritischen Punkt mit etwa der gleichen Genauigkeit beschrieben, die auch mit der Zustandsgleichung (4), die nur für den Dampf-Flüssigkeitsbereich konzipiert wurde, erzielt wird. Die Schmelzdruck- und Sublimationsdruckkurven wurden ebenfalls im wesentlichen richtig beschrieben. Der berechnete Volumensprung ΔV am Schmelzpunkt zeigte jedoch häufig größere Abweichungen. Dies kann auf einen Mangel der Zustandsgleichung zurückzuführen sein, es muß aber auch berücksichtigt werden, daß Meßfehler in den Schmelzdrucken und -volumina denkbare Ursachen für die auftretenden Abweichungen und auch das Versagen der Zustandsgleichung bei einigen Substanzen sind.

Abgesehen von solchen Mängeln stellt die Zustandsgleichung (33) einen Ausdruck dar, der in geschlossener Form und mit wenigen Parametern das pVT - Verhalten eines Stoffes im dampfförmigen, flüssigen und festen Zustand beschreibt. Dabei ist die Wiedergabegenauigkeit vergleichbar mit der, die bisher mit Zustandsgleichungen vom van der Waals- Typ im Dampf-Flüssigkeitsbereich

erzielt wurde.

Die Rechenergebnisse an den binären Schmelzgleichgewichten zeigen, daß die Zustandsgleichung auch auf Gemische anwendbar ist. Die Darstellung von Schmelzgleichgewichten ist, wie Abb. 28 und 29 erkennen lassen, von vergleichbar guter Genauigkeit, wie sie mit den bisher zur Verfügung stehenden Verfahren, die mit Aktivitätskoeffizienten arbeiten (Gl.(5) und Gl.(6)), erhalten wurden. Dabei benötigt das Verfahren mit der Zustandsgleichung nicht die Kenntnis von Δc_p in Gl.(5), um die Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärme in hypothetischen Zuständen zu beschreiben und vermag mit nur einem "binären" Parameter χ die Löslichkeit in den festen Phasen zu beschreiben.

Wenn mit dem herkömmlichen Verfahren die Druckabhängigkeit eines Schmelzgleichgewichts berechnet werden sollte, mußte die Schmelztemperatur und die Schmelzwärme als Funktion des Druckes gesondert bestimmt und in Gl.(5) bzw. Gl.(6) eingesetzt werden. Nach dem Zustandsgleichungsverfahren wird dagegen diese Information nicht benötigt bzw. ist schon in den Parametern enthalten, die bei einem Druck, beispielsweise Atmosphärendruck, verwendet wurden.

Es steht somit ein Verfahren zur Berechnung von Schmelzgleichgewichten zur Verfügung, das in seinen Möglichkeiten über die bestehenden Verfahren hinausgeht und zudem erstmals mit einem einheitlichen Ausdruck sowohl Zustandsdiagramme reiner Stoffe als auch Siede-, Sublimations- und Schmelzgleichgewichte in Gemischen darzustellen vermag.

Die Methode zur rechnerischen Darstellung von Schmelzgleichgewichten mit Hilfe einer Zustandsgleichung ist für verschiedene technische Verfahren von Interesse; einige davon seien hier nachfolgend aufgeführt:

- 1) Einsatz in der Berechnung von Trennkolonnen in der Kälte- bzw. Gasverflüssigungstechnik, wo die Phasengleichgewichte für den Dampf-Flüssigkeitsbereich schon gewöhnlich mit einer Zustandsgleichung beschrieben werden. Hier bietet sich die Möglichkeit, das meist unerwünschte Ausfrieren von Komponenten in das Rechenmodell mit einzubeziehen. Ähnliches gilt für Trennkolonnen mit leichten Kohlenwasserstoffen.
- 2) Im Hinblick auf die fraktionierte Kristallisation die Anwendung der Zustandsgleichung auf Schmelzgleichgewichte organischer Stoffe mit Löslichkeit in den festen Phasen, und

3) Anwendung auf Metallschmelzen; da die Theorie der Regulären Lösungen in einfachen Fällen brauchbare Ergebnisse bei Metallschmelzen liefert, ist zu erwarten, daß sich die Zustandsgleichungsmethode auch auf diesem Gebiet bewähren wird.

Die Zustandsgleichung (33) stellt einen ersten Versuch dar, das van der Waals'sche Prinzip auf den Verfestigungsvorgang anzuwenden. Verbesserungen der Gleichung sind in verschiedener Hinsicht denkbar:

1) Wahl eines geeigneteren Repulsionsterms. An der Verbesserung des Repulsionsterms, wie er in Gl.(33) verwendet wird, hat schon van der Waals selbst gearbeitet. Einige neuere Vorschläge aus der Literatur für abgewandelte Repulsionsterme wurden von Prausnitz⁵⁹ zusammengestellt und diskutiert. Alle diese Ausdrücke beinhalten einen "weicheren" Abstoßungsterm, d.h. die isotherme Kompressibilität der kondensierten Phase wird damit besser beschrieben. Von Prausnitz wird dem schon oben erwähnten Ausdruck von Carnahan-Starling⁴² der Vorzug gegeben. Während nach Prausnitz⁵⁹ die Verwendung des Carnahan-Terms auf dem Gebiet der Berechnung von Siedegleichgewichten keinen wesentlichen Fortschritt bringt, ist bei dessen Verwendung in Gl.(33) mit einer verbesserten Darstellung der Kompressibilität der festen Phase zu rechnen, ohne daß die oben beschriebenen Nachteile eines druckabhängigen Parameters b auftreten. Außerdem würde der auf diese Weise erreichte erweiterte Volumenbereich für das Volumen der festen Phase die Möglichkeit bieten, durch Einführung eines zweiten "Schmelzterms" in Gl.(33) eine weitere feste Modifikation zu beschreiben. Dabei wird noch festzustellen sein, ob mit einem veränderten Repulsionsterm auch eine bessere Darstellung des Volumensprungs ΔV erreicht werden kann.

2) Verbesserung des Attraktionsterms in Gl.(33). Der hier verwendete Attraktionsterm mit der Temperaturabhängigkeit von a nach Gl.(31) ist nicht besonders geeignet, den Dampfdruck über große Temperaturbereiche mit einem konstanten Parametersatz zu beschreiben. Eine kürzlich entwickelte Zustandsgleichung⁶⁰ beschreibt den Dampfdruck nicht-assoziierender Stoffe im Bereich von 0.1 bar bis zum kritischen Punkt mit einem mittleren relativen Fehler von unter einem Prozent und stellt dabei das Flüssigkeitsvolumen beim normalen Siedepunkt i.allg. mit einer Abweichung von weniger als 3 Prozent dar. Es steht zu erwarten,

daß die Verwendung des Attraktionsterms aus dieser Gleichung in Gl.(33) eine deutliche Verbesserung der Dampfdruckkurve mit sich bringen wird.

3) Wahl eines anderen Schmelzterms. Ähnlich wie es Soave¹⁶ gelungen ist, durch Wahl einer anderen Temperaturabhängigkeit des Parameters a im Attraktionsterm den Dampfdruck besser zu beschreiben, sollte es möglich sein, die Darstellung des Schmelzdrucks durch eine andere Wahl der Temperaturabhängigkeit von $c(T)$ zu verbessern. In der vorliegenden Form vermag Gl.(33) den Schmelzdruck nicht so genau zu beschreiben wie die empirische Gleichung von Simon und Glatzel mit ihren drei anzupassenden Parametern: der nach dieser Gleichung berechnete Schmelzdruck stimmt so weitgehend mit den experimentellen Werten überein, daß die berechneten und experimentell gefundenen Schmelzdruckkurven in den oben dargestellten Zustandsdiagrammen im gesamten Bereich übereinstimmen.

Ferner ist die gewählte allgemeine Form des Schmelzterms zur Beschreibung der bei kleinen Molekülabständen verstärkt auftretenden Wechselwirkungspotentiale nur eine Möglichkeit von mehreren denkbaren, so daß auch hier noch Raum zu weiteren Untersuchungen bleibt.

Null⁶¹ stellt in seiner Monographie über Phasengleichgewichte fest:

" Das Schmelzgleichgewicht ist in vieler Hinsicht sehr viel schwieriger quantitativ zu beschreiben als das Siede- oder Sublimationsgleichgewicht. Die Ursachen für die Schwierigkeit sind sowohl mathematischer als auch experimenteller Natur. Die mathematische Schwierigkeit beruht darauf, daß Aktivitätskoeffizienten in beiden Phasen betrachtet werden müssen und es keine Möglichkeit gibt, diese Größen unabhängig voneinander abzuschätzen. Die experimentelle Schwierigkeit liegt an der extrem großen Schwierigkeit, Konzentrationen in der festen Phase experimentell zu bestimmen. ... Somit haftet dem Kristallisationsgleichgewicht als dem potentiell selektivsten aller Trennverfahren der Nachteil an, daß quantitative Verfahren zur Prozessplanung bei der Kristallisation am wenigsten entwickelt sind. ... Kristallisationsgleichgewichte werden nicht annähernd so oft in mathematischer Form dargestellt wie Siede- und Sublimationsdiagramme. So besteht in den meisten Fällen das 'data-processing' lediglich darin, die experimentellen Daten in Phasendiagrammen graphisch darzustellen."

Angesichts der so beschriebenen Situation aus dem Jahre 1970, die sich bis heute kaum geändert hat, erscheint es lohnend, das Zustandsgleichungsverfahren auf diesem Gebiet weiter auszubauen, weil es möglicherweise einen gangbaren Weg darstellt, die häufig sehr kompliziert gearteten Schmelzgleichgewichte besser verstehen, quantitativ beschreiben und ähnlich wie bei den Siedegleichgewichten durch Parameterstudien an zahlreichen Systemen teilweise vorhersagen zu können.

SYMBOLE

A	1.) Freie Energie nach Helmholtz in Gl.(10) und Gl.(12) 2.) Parameter in Gl.(8)
a, a_i, a_{ij}	Attraktionsparameter in Zustandsgleichungen
a	Parameter in Gl.(31)
B	1.) Parameter in Gl.(8); 2.) 2. Virialkoeffizient
b	1.) Repulsionsparameter in Zustandsgleichungen
b_o	2.) Koeffizient in Gl.(23)
C	Stoffspez. Konstanten in Gl.(8) und Gl.10)
c, c_{ij}, c_i	Parameter in "Schmelzterm" der Zustandsgleichung bzw. der zugehörigen Mischungsregeln
c	Parameter in Gl.(31)
ΔC_{p_i}	Änderung der spez. Wärme einer Komponente i beim Schmelzen
d	1.) Teilchendurchmesser 2.) Parameter der Zustandsgleichung in Gl.(20) und Gl.(21)
E_{is}	isothermer Elastizitätsmodul
g	Verteilungsfunktion
H	Enthalpie
ΔH_{si}	Schmelzwärme der Komponente i
K	$\frac{Y}{x}$ = K-Faktor
k	Boltzmann Konstante
M	Molekulargewicht
m	Parameter im Schmelzterm der Zustandsgleichungen
N	Avogadrosche Zahl
n	1.) Parameter in Gl.(21), (22), (24) und (25) 2.) Anzahl der Mole in Gl.(34)
p	Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
p_{oi}, p_s	Dampfdruck der Komponente i (Schmelzdruck, wenn besonders vermerkt)

P_{sat}	Sättigungsdruck (Dampf- oder Schmelzdruck)
P_{ss}	Schmelzdruck
P_{trip}	Tripelpunktsdruck
R	universelle Gaskonstante
r	intermolekularer Abstand
T	Temperatur
T_{si}	Schmelzpunkt der Komponente i
T_{trip}	Tripelpunktstemperatur
T_{krit}	kritische Temperatur
U	innere Energie
V	Molvolumen
V_i	Partielles Molvolumen, einfaches Molvolumen in Gl.(7)
V_o	Volumen der dichtesten Kugelpackung
V_s	Molvolumen der festen Phase am Schmelzpunkt
V_{ls}	Molvolumen der flüssigen Phase am Schmelzpunkt
V_{lg}	Molvolumen der flüssigen Phase am Siedepunkt
V_g	Molvolumen der Dampfphase am Siedepunkt
ΔV	Änderung des Molvolumens beim Schmelzen: $\Delta V = V_{\text{ls}} - V_s$
X_i	Molenbruch der Komponente i in der flüssigen Phase bei Siedegleichgewichten, in der festen Phase bei Schmelzgleichgewichten
Y_i	Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase bei Siedegleichgewichten, in der flüssigen Phase bei Schmelzgleichgewichten.
Z	Zustandssumme

Griechische Symbole

α	Koeffizient in Gl.(4) und Gl.(31)
β	Parameter im Schmelzterm der Zustandsgleichungen
$\gamma_i, \gamma_{il}, \gamma_{if}$	1.) Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen bzw. festen Phase
γ, γ_{ij}	2.) Wechselwirkungsparameter in Gl.(37)
δ_i	Löslichkeitsparameter nach Hildebrand
ϵ	Parameter im Wechselwirkungspotential
η	$= \frac{\pi}{6} \rho d^3$ in Gl.(17)
ϕ	Wechselwirkungspotential Volumenbruch
ρ	Dichte
σ	Parameter im Wechselwirkungspotential
θ	1.) charakteristische Funktion nach Rebey
$\theta \theta$	2.) Wechselwirkungsparameter in Gl.(37)
ξ	Koeffizient in Gl.(23)
ζ	Parameter in Gl.(31)

LITERATUR

1. Wilson, G.M.: J. Americ. Chem. Soc. 86, 127 (1964)
2. Renon, H., Prausnitz, J.M.: AIChE J. 14, 135 (1968)
3. Abrams, D.S., Prausnitz, J.M.: AIChE J. 21, 116 (1975)
4. Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P.:
VLE using Unifac. Elsevier 1977
5. Prausnitz, J.M., Chueh, P.L.: Comp. Calcul. for High Pressure
Phase Equilibria, Englewood Cliffs 1968
6. Wilson, G.M.: Adv. Cryog. Eng. 9, 168 (1964)
7. Zudkevitch, D., Joffe, J.: AIChE J. 16 (1), 112 (1970)
8. Wenzel, H., Peter, S.: Chem. Ing. Techn. 43, 856 (1971)
9. Benedict, M., Webb, R.B., Rubing, L.: J. Chem. Phys. 8, 334 (1940)
10. Hederer, H., Peter, S., Wenzel, H.: Chem. Eng. J. 11, 183 (1976)
11. Brunner, G., Hederer, H.: Proc. 6th AIRAPT Cong., Bolder,
Col., USA 1977
12. Peter, S.: Ber. Buns. Ges. 81 (10), 950, (1977)
13. Erbar, J.H., West, E.H.: Proc. 52nd Ann. Conv. NGPA 1973
14. Peter, S., Wenzel, H.: Ber. Bunsen Ges. 76 331, (1972)
15. Peter, S., Wenzel, H.: Chem. Ing. Techn. 45, 573, (1973)
16. Soave, G.: Chem. Eng. Sci. 27, 1197 (1972)
17. Peng, D.Y., Robinson, D.B.: IEC, Fund. 15 (1), 59 (1976)
18. Lee, B.I., und Kesler, M.G.: AIChE J. 21, 510 (1975)
19. Plöcker, U., Knapp, H. und Prausnitz, J.M.: IEC Proc. Des. Dev.
17, 324 (1978)
20. Wenzel, H., Rupp, W.: Chem. Eng. Sci. 33, 683, (1978)
21. Baumgärtner, M., Rupp, W., Wenzel, H.: Inst. Chem. Eng. (London)
Sym. Ser. 56, 1.2/1 (1979)
22. Hildebrand, J.H., Prausnitz, J.M., Scott, R.L.: Regular and
Related Solutions, van Nostrand Reinold Co., N.Y. 1970
23. Morimi, J., Nakanishi, K.: Fluid phase equilibria 1, 153, (1977)
24. Gmehling, J., Anderson, T.F., Prausnitz, J.M.: IEC Fundamentals
17, 269, (1978)
25. Simon, F., Glatzel, G.: Z. Anorg. Allg. Chem. 178, 309, (1929)
26. Salter, L.: Phil. Magazine 7, 369, (1954)
27. Babb, S.E. Jr.: Rev. Mod. Phys. 35, 400, (1963), J. Chem. Phys.
38, 2743, (1963)
28. Glass, S.J.: N.B.S. Report 7784, (1963)
29. Lindemann, F.A., Physik. Zeitschrift 11, 609, (1910)
30. Kirkwood, J.G.: J. Chem. Phys. 3, 300, (1935)
31. Percus, J.K., Yevick, G.J.: Phys. Rev. 110, 1, (1958)
32. Wood, W.W., Parker, F.R.: J. Chem. Phys. 27, 720, (1957)
33. Wainwright, T.W., Alder, B.J.: Nuovo Cimento 9, Suppl. 1,
116, (1958)
34. Hoover, W.G., Ree, F.H.: J. Chem. Phys. 49, 3609, (1968)

35. Temperley, H.N.V., Trevena, D.H.: Liquids and Their Properties, John Wiley 1978
36. Hansen, J.P., Verlet, L.: Phys. Rev. 184, 151, (1969)
37. Hansen, J.P., Weis, J.J.: Phys. Rev. 188, 314, (1969)
38. Zwanzig, R.W.: J. Chem. Phys. 22, 1420, (1954)
39. Crawford, R.K.: J. Chem. Phys. 60, 2169, (1974), 50, 3171 (1969)
40. Crawford, R.K.: "Melting, Vaporization and Sublimation", Chap. 11 aus "Rare Gas Solids", Vol. II, Edited by M.L. Klein and J.A. Venables. Academic Press London 1977
41. Longuet-Higgins, H.C., Widom, B.: Mol. Phys. 8, 549 (1964)
42. Carnahan, N.F., Starling, K.E.: J. Chem. Phys. 51, 635 (1969)
43. Seibold, E.A.: J.C.S. Far. Trans. I, 72, 273 (1976)
44. Redlich, O., Kwong, J.N.S.: Chem. Rev. 44, 223 (1949)
45. Clausius, R., Ann. Phys. 9, 337 (1880)
46. Din, F.: Thermodynamic Functions of gases. London, Butterworth 1962
47. Powell, M.J.D.: Comp. Journ. 7 (2), 155 (1964)
48. Urvas, A.O., Losee, D.L., Simmons, R.O.: J. phys. chem. Sol. 28, 2269 (1967)
49. Hudert, P.: "Anwendung einer Zustandsgleichung vom van der Waals-Typ auf gasförmige, flüssige und feste Phasen", Diplomarbeit, Erlangen 1978
50. Stewart, J.W.: J. Phys. Chem. Solids 29, 641, (1968)
51. Cramer, F.: Chem. Ing. Techn. 27, 484, (1955), Chem. Techn. 7, 68, (1955)
52. Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen 6. Aufl. Band II, 2a, p. 237
53. Schinke, F. Sauerwald: Z. Phys. Chem. 216, (1/4), 26, (1960)
54. Berghoff: Erdölverarbeitung und Petrolchemie, VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig 1968
55. Cavett, R.H.: 27. Midyear Meeting of the API, Division of Refining, siehe auch Reid/Sherwood: The properties of liquids and gases McGraw-Hill 1966
56. Mascarelli, L., Pestalozza, U.: Atti Accad. Lincei 17, 601 (1908) und Gazz. Chim. Ital. 38, 38 (1908)
57. Kravchenko, V.M., Yeremenko, A.P.: J. ang. Chemie (russ) 23, 613, (1950)
58. Nakatsuchi, A.: J. Soc. Chem. Ind. Japan, 32, 333, (1929)
59. Vera, J.H., J.M. Prausnitz: Chem. Eng. J. 3, 1, (1972)
60. Schmidt, G., H. Wenzel: Vortrag gehalten im Rahmen einer Sitzung der Dechema-Arbeitsgruppe "Stoffdatencompiler", April 1979.
61. Null, H.R., "Phase Equilibrium in Process Design". Wiley-Interscience, N.Y. 1970



Copy - Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197